

**Reaktionen
organometallischer Selenolate
mit Elektrophilen der IV. Hauptgruppe**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Stefan Jäger

aus Braunschweig

1. Referent:	Priv. - Doz. Dr. C. Thöne
2. Referent:	Prof. Dr. M. Fild
eingereicht am:	14. III. 2002
mündliche Prüfung (Disputation):	14. VI. 2002
	2002

Meinen Eltern

Inhalt

Kapitel 1. Einleitung	1
 Kapitel 2. Darstellung der metallorganischen Selenolate.....	9
2.1 Alkali-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylmetall(II)-selenolat	9
2.2 Bis-(alkali-tetracarbonylmangan(I)-selenolat)	12
 Kapitel 3. Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit schweren Elementen der IV. Hauptgruppe.....	14
3.1 Einleitung	14
3.2 Diskussion der Umsetzungen	16
3.2.1 Silicium.....	16
3.2.2 Zinn.....	17
3.2.3 Blei.....	20
3.3 Zusammenfassung.....	22
 Kapitel 4. Umsetzungen von metallorganischen NG-VI-Selenolaten mit organischen Elektrophilen.....	23
4.1 Einleitung und Kenntnisstand	23
4.2 Diskussion der Umsetzungen	26
4.2.1 Organische Halogenverbindungen.....	26
4.2.2 Lactone.....	41
4.2.3 Zusammenfassung	42
4.3 Analytik der [Organoselenolato-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylmetall(II)]- Komplexe	44
4.4 Massenspektroskopische Analytik	47

4.5 Diskussion der Kristallstrukturen	53
4.5.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (22) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (4)	53
4.5.2 Kristallstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{R}]$ mit $\text{R} = \text{Ph}$ (1), $\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}$ (8), $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (9) und OPh (10)	58
4.6 Struktur und Darstellung von Z-3-Brom-2-[(<i>tert</i> butoxycarbonyl)amino]-3-phenyl-acrylsäure-ethylester (Z-EtOC(O)C(=CBrPh)NH ^t BOC) (21)	65
4.6.1 Synthese und Analytik	65
4.6.2 Kristallstruktur von Z-EtOC(O)C(=CBrPh)NH ^t BOC (21)	67
Kapitel 5. Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ mit organischen Elektrophilen	72
5.1 Einleitung und Kenntnisstand.....	72
5.2 Diskussion der Umsetzungen	73
5.2.1 Carbonsäurechloride.....	73
5.2.2 Chloroformiate	75
5.2.3 Chlormethylsilane	76
5.2.4 Geschütztes α -Bromglycin.....	77
5.2.5 Zusammenfassung.....	78
5.3 Analytik der Bis[(μ -organoselenolato)tetracarbonyl-mangan(I)]-Komplexe	79
5.4 Massenspektroskopische Analytik	80
5.5 Diskussion der Kristallstrukturen von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{R})]_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ (17), $\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}$ (18) und $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (19)	86
Kapitel 6. Chemisches Verhalten von Organoselenolato-Komplexen	93
6.1 Einleitung.....	93
6.2 Diskussion der Umsetzungen	94
6.3 Reduktive Spaltung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$	100
Kapitel 7. Zusammenfassung	102
Kapitel 8. Experimenteller Teil	109
8.1 Allgemeiner Experimenteller Teil	109

8.1.1 Arbeitstechniken	109
8.1.2 Meßmethoden und Geräte.....	110
8.1.3 Röntgenstrukturanalysen	111
8.1.4 Chemikalien.....	112
8.1.5 Handhabung und Entsorgung der Chemikalien.....	113
8.2 Durchführung der Versuche zu Kapitel 2	113
8.3 Durchführung der Versuche zu Kapitel 3	115
8.4 Durchführung der Versuche zu Kapitel 4	118
8.5 Durchführung der Versuche zu Kapitel 5	139
8.6 Durchführung der Versuche zu Kapitel 6	145
Kapitel 9. Literaturverzeichnis.....	148
Kapitel 10. Anhang	156
10.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	156
10.2 Verzeichnis der numerierten Verbindungen.....	158
10.3 Röntgenographische Daten.....	159
10.3.1 Kristalldaten, Strukturlösung und -verfeinerung.....	159
10.3.2 Atomkoordinaten.....	169

*Wie nur dem Kopf nicht alle Hoffnung schwindet,
Der immerfort an schalem Zeuge klebt,
Mit gier'ger Hand nach Schätzen gräbt,
und froh ist wenn er Regenwürmer findet.*

Goethe, Faust

Kapitel 1

Einleitung

Das Element Selen, benannt nach $\sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$ = *selene* (gr.), der Mond, wurde im Jahr 1817 durch den schwedischen Chemiker *J. J. Berzelius* im Bleikammerschlamm der Schwefelsäuredarstellung entdeckt.^[001] Seine Gewinnung erfolgt primär aus den vom restlichen Kupfer befreiten Anodenschlämmen der Kupfer-Raffinationselektrolyse durch Oxidation zum Natriumselenit, anschließende Reduktion zu elementarem Selen und Reinigung mittels Vakuumdestillation. Selen tritt in insgesamt sieben verschiedenen, festen Modifikationen auf, von denen die graue, halbmimetische die thermodynamisch stabilste darstellt. In ihr sind die Atome in helicalen Se_x -Ketten aufgereiht. Selen leitet in dieser Modifikation den elektrischen Strom nur schlecht, die elektrische Leitfähigkeit erhöht sich aber unter Lichteinwirkung deutlich. Somit stellt Selen in dieser Form einen typischen Photohalbleiter dar. Gegenüber elektropositiven Partnern tritt Selen überwiegend in der Oxidationsstufe (-II), gegenüber elektronegativen hauptsächlich in den Oxidationsstufen (+IV) und (+VI) auf. Dabei wird bei Selen, dem Gruppentrend folgend, die Oxidationsstufe (+IV) bevorzugt, während beim Schwefel noch die Oxidationsstufe (+VI) dominiert. Die Anwendungen für elementares Selen und seine Verbindungen sind vielfältig. So wird elementares Selen für die Xerographie, in der Elektrotechnik für die Herstellung von Gleichrichtern und Photoelementen und in der Metallindustrie als Legierungsbestandteil von Automatenstählen und Kupferlegierungen eingesetzt. Weiterhin dient es als Pigmentfarbstoff und als Entfärbungs- und Färbungsmittel in der Glas- und Keramikindustrie. Im pharmazeutischen Bereich werden selenhaltige Präparate wie z. B. Se(IV)S_2 als Mittel gegen Hauterkrankungen eingesetzt.^[002-005] Weiterhin stellt Selen ein für den Menschen essentielles Spurenelement dar, das in Form des Selenanalogons des Cysteins in einigen Enzymen in die Polypeptidkette eingebaut ist.^[006] Ein Beispiel für seine Bedeutung für aerobe Lebensformen ist die Reduzierung von Wasserstoffperoxid und organischen Peroxiden zu Wasser bzw. zu Wasser und Alkoholen durch die Glutathion-Peroxidase in Anwesenheit von Glutathion, wobei das aktive Zentrum des Enzyms von der Selenolatform zur Selenylsäure oxidiert wird (Abb. 1.1).^[007]

In der präparativen Organischen Chemie war Selen lange Zeit nur von geringer Bedeutung. Neben dem elementaren Selen und Kaliumselenocyanat war das 1931 entdeckte Selendioxid, das bei der Oxidation von Olefinen und von Carbonyl-Verbindungen in der α -Position Verwendung findet, die einzige in der Organischen Chemie verwendete Selen-Verbindung. Die Oxidationen erfolgten zunächst lediglich unter dem Aspekt der Einführung eines Schweratoms in eine rein organische Verbindung, um die Lösung von Kristallstrukturanalysen nach der von *A. L. Patterson* entwickelten Schweratom-

methode^[009, 010] zu ermöglichen. Später entwickelte sich die Oxidation mit Selendioxid zu einem wesentlichen Schritt bei der Synthese von Naturstoffen.

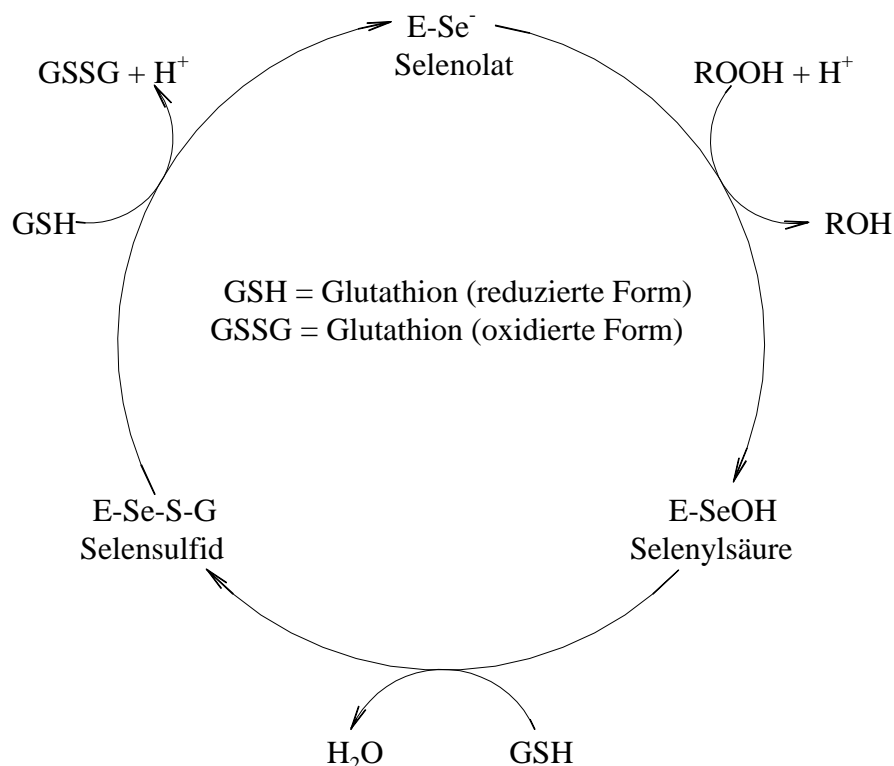


Abb. 1.1: Möglicher katalytischer Mechanismus der Glutathion-Peroxidase nach [008]

In den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts änderte sich die Bedeutung des Selens in der organischen Synthese schlagartig. Durch die Einführung einer Reihe von neuen Organoselen-Reagenzien wurden viele effiziente Umwandlungen funktionaler Gruppen ermöglicht. Ein herausragendes Beispiel ist die 1973 von *Sharpless*^[011-013], *Reich*^[014] und *Clive*^[015] unabhängig voneinander entwickelte *syn*-Eliminierung von PhSeOH zur Darstellung von α, β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen, die auch heute noch von großer Bedeutung für die Synthese und Transformation von Naturstoffen ist (Abb. 1.2). Einige weitere Anwendungsmöglichkeiten, die jedoch nur einen Teil des Synthesepotentials von Selenverbindungen wiedergeben, sind: Die durch homolytische Selen-Kohlenstoff-Bindungsspaltung initiierte, radikalische Zyklisierung, die C-C-Bindungsknüpfung durch Selen-stabilisierte Organometallverbindungen und Carbokationen, die Synthese zyklischer Lactone und Heterozyklen durch elektrophile Selenverbindungen, die Darstellung von allylischen Alkoholen und Aminen durch 2,3-sigmatrope Umlagerungen von allylischen Selenoxiden und Selenimiden und die Spaltung von Estern und Lactonen durch Alkalimetallselenolate.^[016, 017]

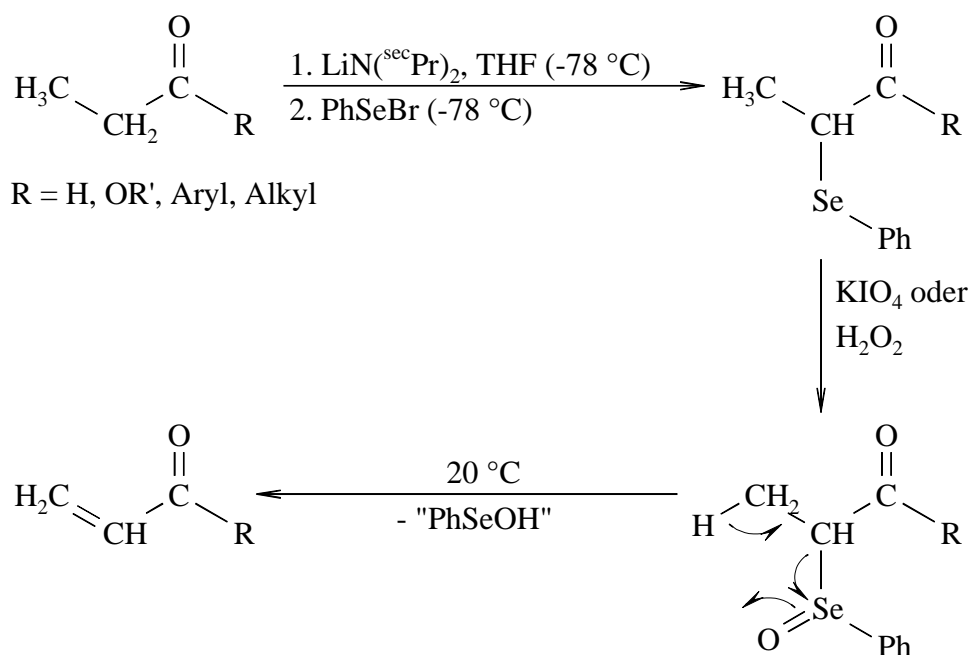


Abb. 1.2: *syn*-Eliminierung von PhSeOH zur Darstellung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen^[011 - 015]

In der Koordinationschemie hat sich die Bedeutung des Elements Selen und seiner Verbindungen als Donor-Liganden auf vergleichbare Weise entwickelt. Während die Chemie der Alkoholat- und Thiolat-Komplexe mit ihren vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten seit vielen Jahrzehnten umfangreichen Untersuchungen unterworfen wurde, eine Übersicht geben die im Literaturverzeichnis aufgeführten Übersichtsartikel^[018-022], erfolgte die erste Synthese eines Organoselenolato-Übergangsmetall-Komplexes mit der Darstellung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeEt})_2]$ durch *Hieber* und *Beck* erst im Jahr 1960 (Abb. 1.3).^[023] Selenolat-Liganden unterscheiden sich in Bezug auf ihre Reaktivität deutlich von den entsprechenden Liganden der leichteren Homologen des Selen. So stellen sie im Vergleich die stärkeren Nukleophile dar, und das Selenatom besitzt nach dem *HSAB*-Konzept einen weichen Charakter als Sauerstoff und Schwefel. Da sich über diese theoretischen Unterschiede hinaus auch einige praktische Anwendungen für Selenolato-Komplexe ergaben, hat seit etwa 1990 die Anzahl der Publikationen zu diesem Thema merklich zugenommen. An Hand der in Tab. 1.1 dargestellten Gesamtzahl an strukturell charakterisierten Metall-Chalkogenat-Komplexen und der relativen Zunahmen im Vergleich zu 1999 wird deutlich, daß einerseits die Zunahmen im Bereich der Selenolate und Tellurate etwas höher liegen als bei den Alkoholaten und Thiolaten, andererseits jedoch noch großer Bedarf zur Untersuchung der schwereren Homologen der VI. Hauptgruppe besteht.

Tab. 1.1: Strukturell charakterisierte Metall-Chalkogenate in verschiedenen Bindungsmodi und relative Zunahme seit 1999^[024, 025]

Metall-Chalkogenat ^a	terminal	μ_2	μ_3	μ_4	μ_5	Σ	Zunahme ^b
M-OR, davon	17724	4830	777	34	1	23366	23.0
ÜM-OR	14302	3274	388	2	0	17966	17.9
M-SR, davon	6792	2733	193	17	0	9735	21.1
ÜM-SR	5902	2543	160	6	0	8611	20.5
M-SeR, davon	385	273	16	2	0	676	25.7
ÜM-SeR	293	220	12	2	0	527	21.1
M-TeR, davon	58	106	15	5	0	184	32.4
ÜM-TeR	42	98	15	5	0	160	29.0

a: M = Metall, ÜM = Übergangsmetall; b: relative Zunahme [%] im Vergleich 1999^[024] und 2001^[025]

Eine der wichtigsten Anwendungen für Übergangsmetallselenolato-Komplexe ergibt sich aus der Möglichkeit, diese Verbindungen unter geeigneten Bedingungen als Quelle für Metallselenide zu nutzen, die in der Optoelektronik und der Halbleitertechnik eine zunehmend größere Rolle spielen.^[026] So gelingt z. B. nach *Kanatzidis et al.* die Darstellung des für die Solarzellentechnik wichtigen, ternären CuInSe_2 durch Vakuum-Pyrolyse des Kupfer-Indium-Selenolato-Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SeEt})_2\text{In}(\text{SeEt})_2]$.^[027] Da Übergangsmetall-Selen-Bindungen und -Wechselwirkungen auch in einigen aktiven Zentren von Enzymen in verschiedenen anaeroben Bakterien auftreten und wahrscheinlich für deren Funktion von Bedeutung sind,^[028-031] ist die Synthese von vergleichbaren Übergangsmetall-Selenolato-Komplexen als Modell zur Aufklärung der Katalyse-Mechanismen von Interesse.^[032, 033]

Für die Synthese von Übergangsmetall-Selenolato-Komplexen sind seit der Darstellung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeEt})_2]$ viele verschiedene Wege entwickelt worden, von denen sich die meisten in drei Klassen von Reaktionstypen einordnen lassen, während die übrigen in der Regel nur für sehr spezielle Syntheseprobleme Verwendung finden. Die im größeren Rahmen anwendbaren Synthesen sind die Oxidative Addition, die Selenolyse und Eliminierungsreaktionen, bei denen Salze oder Neutralkomplexe wie z. B. Trimethylchlorsilan abgespalten werden.^[034]

Bei der Oxidativen Addition wird ein Übergangsmetall-Komplex, dessen Metallzentrum in einen stabilen, höheren Oxidationszustand überführt werden kann, mit einem Diorganodiselenid umgesetzt (Abb. 1.3). Das Diselenid darf dabei keine zu sperrigen Reste

aufweisen, da sonst die Synthese nicht gelingt oder zumindest die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich herabgesetzt wird und sich somit der synthetische Nutzen verringert. Da bei diesem Reaktionstyp bestehende Metall-Metall-Bindungen gespalten oder andere Liganden substituiert werden, muß die Reaktion thermisch oder photochemisch initiiert werden. Die Selenolato-Liganden können dann entweder nach Selen-Selen-Bindungsspaltung als terminale oder verbrückende Liganden koordiniert sein oder unter Erhaltung der Selen-Selen-Bindung zwei Übergangsmetalle überbrücken.

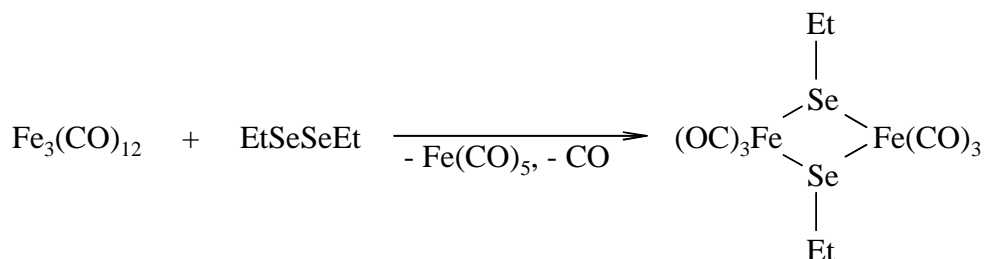


Abb. 1.3: Darstellung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeEt})_2]$ durch Oxidative Addition^[023]

Die Darstellung von Übergangsmetall-Selenolato-Komplexen durch Salzeliminierungsreaktionen erfolgt ausgehend von einem Übergangsmetall-Komplex mit einer guten Abgangsgruppe und dem entsprechenden Alkali- oder Erdalkalimetallselenolat (Abb. 1.4). Diese reagieren dann unter Eliminierung eines Salzes zum Übergangsmetall-Selenolato-Komplex. Als Alternative können an Stelle der Alkali- oder Erdalkalimetallselenolate auch Selenolat-Transfer-Reagenzien eingesetzt werden. Bei der Umsetzung eines Übergangsmetallchlorids mit RSeSiMe_3 oder RSeSnMe_3 , wird dann statt des Salzes ClSiMe_3 bzw. ClSnMe_3 eliminiert.^[035, 036] Weitere Transfer-Reagenzien sind $\text{Hg}(\text{SeCF}_3)_2$ oder $\text{Al}(\text{SeR})_3$, die bei der Umsetzung mit Übergangsmetallchloriden in hohen Oxidationsstufen auch in einer Redoxreaktion reagieren können. So wird z. B. bei der Umsetzung von $\text{Al}(\text{SePh})_3$ mit Titan(IV)chlorid $\text{Ti}(\text{SePh})_4$ gebildet, während die entsprechende Umsetzung mit Wolfram(VI)chlorid kein $\text{W}(\text{SePh})_6$ sondern $\text{W}(\text{SePh})_4$ liefert.^[037]

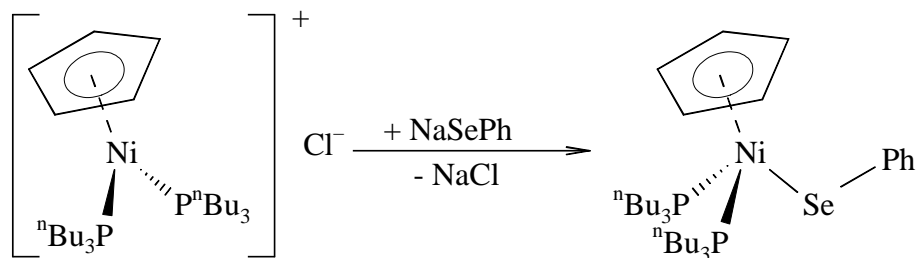


Abb. 1.4: Darstellung von $[\text{cpNi}(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2\text{SePh}]$ durch Salzeliminierung^[038]

Für bestimmte am Selen gebundene organische Reste, wie z. B. Arylreste, erweist sich die Selenolyse, also die Umsetzung eines Organoselenols mit einem Übergangsmetall-Komplex, der Eliminierungsreaktion als überlegen (Abb. 1.5).^[034] Dabei können entweder basische

Liganden, die für diesen Synthesetyp gute Abgangsgruppen darstellen, substituiert werden oder unter Zusatz von Hilfsbasen auch Halogenide. Auf Grund der Lösungseigenschaften der Selenole können diese Reaktionen im Gegensatz zu den Eliminierungsreaktionen auch in weniger polaren Lösungsmitteln durchgeführt werden.

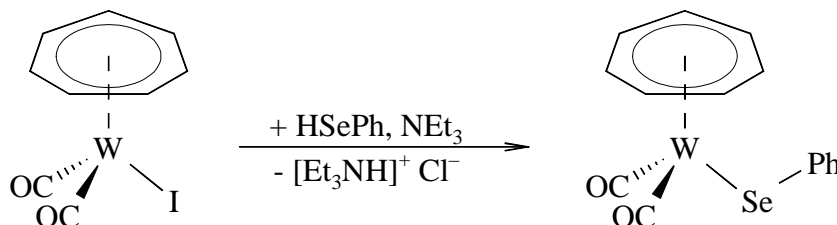


Abb. 1.5: Darstellung von $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_2\text{SePh}]$ durch Selenolyse^[039]

Die Ausgangsverbindungen für die Oxidative Addition sind Diorganodiselenide. Diese Verbindungen stellen auch die Hauptquelle für die Darstellung von Alkalimetallselenolaten und Selenolen dar, die durch reduktive Selen-Selen-Bindungsspaltung, z. B. mit Natriumborhydrid oder elementaren Alkalimetallen, bzw. durch elektrochemische Reduktion erhalten werden.^[040, 041] Die Synthese der Diselenide kann nach *Klayman* und *Griffin* ausgehend von elementarem Selen erfolgen, das mit NaBH_4 in Wasser oder Ethanol zu Dinatriumdiselenid umgesetzt wird.^[042] Dies wird dann mit Organohalogeniden zur Reaktion gebracht, wobei die Diorganodiselenide gebildet werden. Alternativ kann die Darstellung von Selenolaten auch durch Reduktion von Organoselenocyanaten mit Natriumborhydrid^[043] oder durch Insertion elementaren Selen in die Magnesium-Kohlenstoff-Bindung einer Grignard-Verbindung oder in eine reaktive Lithium-Kohlenstoff-Bindung erfolgen (Abb. 1.6).^[044]

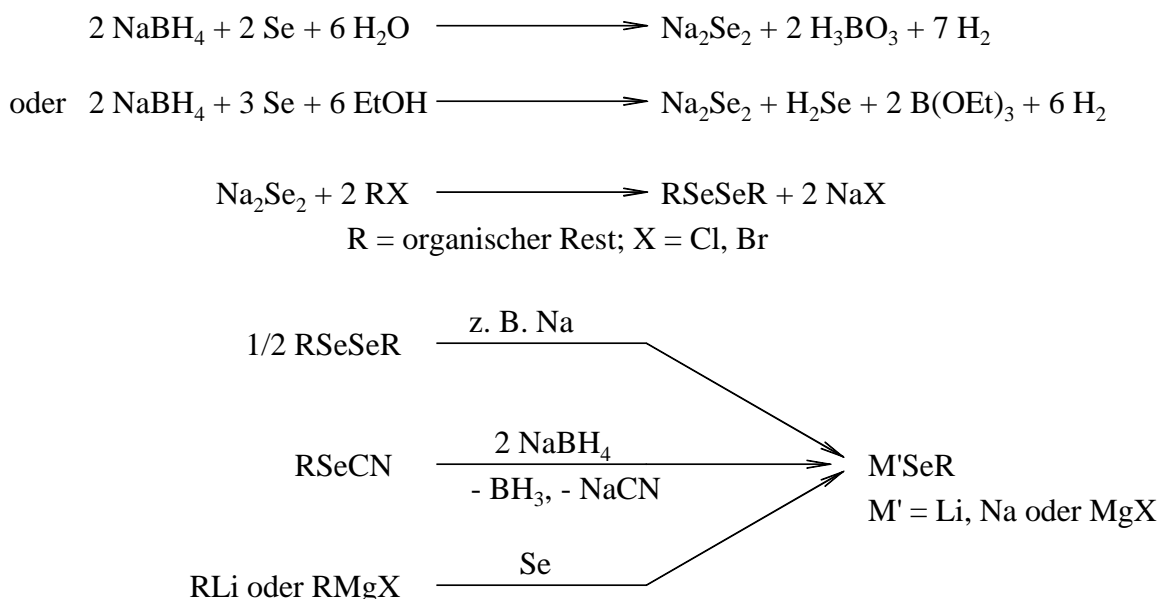


Abb. 1.6: Darstellung organischer Diselenide nach *Klayman* und *Griffin* und mögliche Syntheserouten zur Darstellung organischer Selenolate^[040-044]

Allen diesen Darstellungen ist gemein, daß sie nur auf eine begrenzte Auswahl an organischen Resten anwendbar sind und ein Teil der gebildeten Selenolate und Selenole instabile, extrem oxidationsempfindliche Verbindungen darstellt, die nur schwer mit Übergangsmetall-Komplexen umzusetzen sind.^[034]

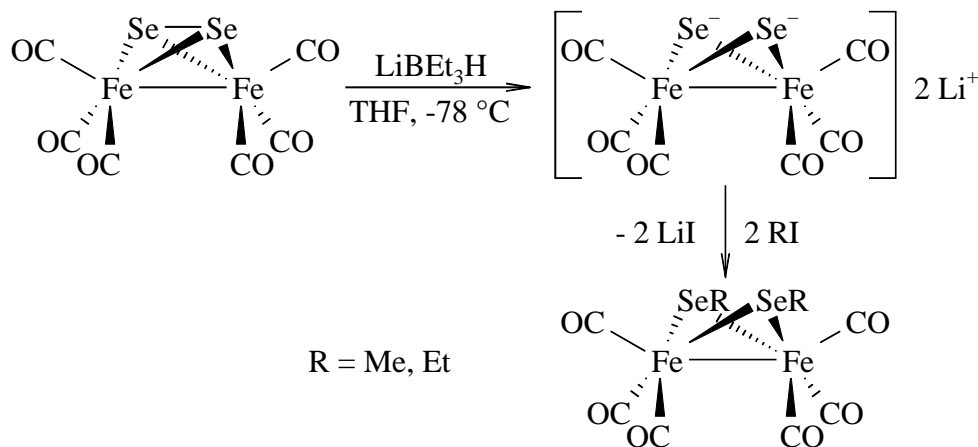


Abb. 1.7: Darstellung von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-SeR})_2](\text{Fe-Fe})$ nach Seyferth^[045]

Eine Alternative zu den drei beschriebenen Darstellungswegen ist die Alkylierung von bereits koordinierten Selenatomen. So kann z. B. $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu, \eta^2\text{-Se}_2)](\text{Fe-Fe})$ mit Lithiumtriethylborhydrid durch reduktive Selen-Selen-Bindungsspaltung im Komplex in ein Dianion überführt werden, das im Anschluß mit Alkyljodiden zu den entsprechenden Organoselenolato-Komplexen reagiert (Abb. 1.7).^[045]

Eine neue, in unserem Arbeitskreis entwickelte Darstellungsmöglichkeit für Organoselenolato-Übergangsmetallkomplexe verläuft nach einem vergleichbaren Weg wie die zuletzt beschriebene. Dabei werden Alkalimetallmetallate $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{M}]$ ^[046], $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{M}']$ ^[047] und $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{M}'_2]$ ^[048]; $\text{M}' = \text{Li, Na}$ bzw. K) mit elementarem Selen umgesetzt, das sich in die Alkalimetall-Übergangsmetall-Bindung inseriert. Die auf diesem Weg hergestellten metallorganischen Selenolate können dann mit ausgewählten organischen Halogenverbindungen zu den Organoselenolato-Komplexen umgesetzt werden (Abb. 1.8).

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese der metallorganischen Selenolate vom Typ " $\text{M}'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " und " $\text{M}'_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ " mit $\text{M}' = \text{Li, Na}$ und K , $\text{M} = \text{Mo}$ und W und mit deren Umsetzungen mit Elektrophilen der IV. Hauptgruppe.

Vor dem Hintergrund der Darstellung des Kupfer-Indium-Selenolato-Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\mu\text{-SeEt})_2\text{In}(\text{SeEt})_2]$ ^[027] und dessen Potential zur Bildung von Übergangsmetall-Hauptgruppenmetall-Seleniden erfolgen die Umsetzungen von " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " mit Halogenverbindungen der schwereren Homologen des Kohlenstoffs in stabilen Oxidationsstufen. Dabei soll überprüft werden, ob die von organischen Selenolaten und

Kapitel 2

Darstellung der metallorganischen Selenolate

2.1 Alkali-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylmetall(II)-selenolat

Die Ausgangsverbindungen für die Darstellung der Alkali-(η^5 -cyclopentadienyl)-tricarbonylmetall(II)-selenolate (" $M'[SecpM(CO)_3]$ "; $M' = Li, Na$ und K , $M = Mo, W$) sind das (η^5 -Cyclopentadienyl)chlorotricarbonylmolybdän(II) ($[cpMo(CO)_3Cl]$), oder das (η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonylmolybdän(I)-Dimer ($[cpMo(CO)_3]_2$), bzw. die entsprechenden Wolframverbindungen. An Stelle der Chloride können ebenfalls die Bromide eingesetzt werden. Alle diese Verbindungen sind nach modifizierten Synthesen von *Piper, Wilkinson* und *Coffey* leicht zugänglich.^[049, 050, 160] Diese Komplexverbindungen können nach *Gladysz et al.* durch Alkalimetallborhydride in die entsprechenden Carbonylorganometallate überführt werden.^[051] Dabei erfolgt entweder eine reduktive Spaltung der Metall-Metall-Bindung oder eine Substitution des Halogenatoms unter Salzeliminierung durch ein Alkalimetall unter gleichzeitiger Reduktion des Übergangsmetallzentrums. Als Reduktionsmittel werden die kommerziell erhältlichen 1 M Lösungen von Alkalimetalltriethylborhydrid in THF oder Toluol verwendet, wobei als Alkalimetalle Lithium, Natrium oder Kalium zum Einsatz kommen. Die Reduktionen erfolgen in THF oder Toluol bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten, wobei das Ende der Reaktion durch einen sichtbaren, aber nicht im Sinne eines Indikators eindeutigen, Farbumschlag von rot nach grüngelb (Molybdän) bzw. nach ocker (Wolfram) und ein Ende der Wasserstoffentwicklung angezeigt wird. Auf Grund der höheren Löslichkeit der Metallate und der Selenolate ist THF auch im Hinblick auf die Mehrzahl der Folgereaktionen das geeignetere Lösungsmittel. Das Reduktionsmittel kann entweder äquimolar oder in einem leichten Überschuß eingesetzt werden, der dann im Anschluß durch Zugabe einer entsprechenden Menge *tert*-Butanol zur Reaktion gebracht wird. Die Bedingung für den äquimolaren Einsatz des Reduktionsmittels ist eine genau bekannte Konzentration des Alkalimetalltriethylborhydrids, was bei den kommerziell erhältlichen Lösungen wie *Superhydrid*® ($LiBEt_3H$ in THF) oder den entsprechenden Lösungen der Natrium- bzw. Kaliumverbindungen nur bedingt der Fall ist. Diese weisen nach der Abfüllung durch den Hersteller häufig eine höhere Konzentration auf (ca. 1.1 M). Die Konzentration nimmt dann nach dem Öffnen auch bei sachgemäßer Entnahme und Lagerung innerhalb weniger Wochen signifikant ab, wobei dieser Effekt in THF deutlicher ausfällt als in Toluol. Weiterhin ist die Gesamtkonzentration an Base ($M'BEt_3H$ und $M'OH$) in den Lösungen noch deutlich höher (ca. 1.4 M). Dies wird durch Alkalihydroxyde bewirkt, die vermutlich im Rahmen des Herstellungsprozesses als Hydrolyseprodukte in die Lösungen gelangen. Durch diese Faktoren besteht einerseits die Möglichkeit, daß eine zu geringe Menge

Reduktionsmittel verwendet wird, wodurch die Ausbeute durch unvollständige Reduktion herabgesetzt wird, oder andererseits überschüssiges Reduktionsmittel im weiteren Verlauf der Reaktionsführung mit dem elementaren Selen zu Selenwasserstoff reagiert, was ebenfalls eine Verringerung der Ausbeute zur Folge hat. Erfolgt der Einsatz des Alkalimetalltriethylborhydrids von vornherein im Überschuß und wird dieser dann mit *tert*-Butanol zur Reaktion gebracht, bleibt in der Reaktionslösung Alkalimetall-*tert*-butanolat zurück, welches ebenfalls ein Nukleophil darstellt und bei den Folgereaktionen ebenso wie die Alkalihydroxide mit dem Alkali-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylmetall(II)-selenolat in Konkurrenz treten kann.

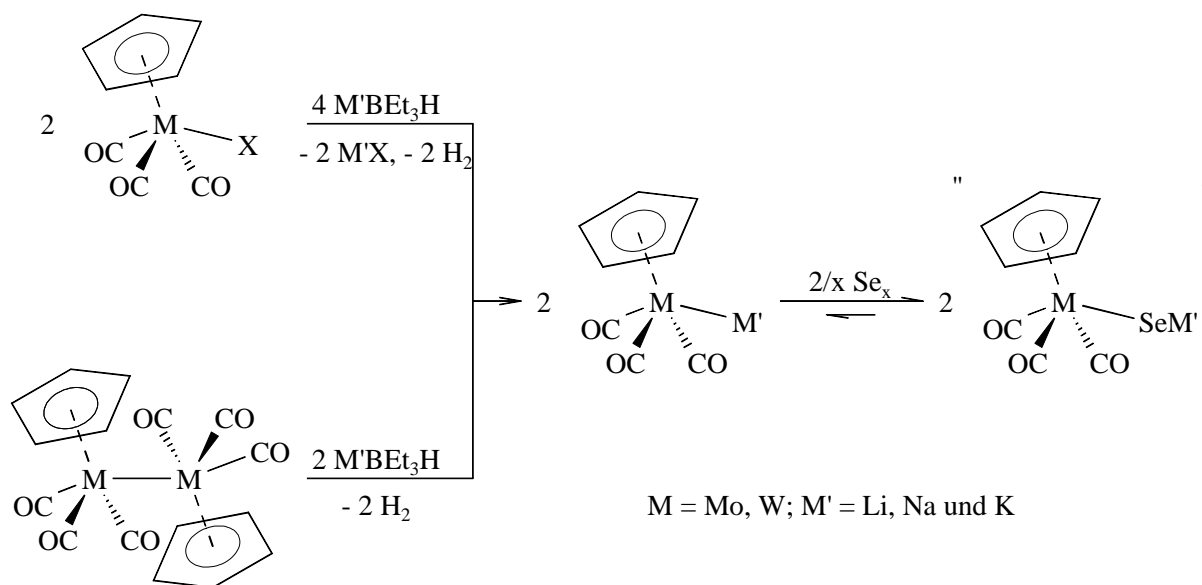


Abb. 2.1: Darstellung der Alkali-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylmetall(II)-selenolate ($\text{M}'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ (M = Mo, W; M' = Li, Na und K))

Nach der Darstellung der Metallate kann die Reaktion entweder als *Eintopf*-Reaktion weitergeführt oder durch mehrstündiges Erwärmen im Hochvakuum auf ca. 60 °C, um das Lösungsmittel und das BEt_3 -THF-Addukt zu entfernen, unterbrochen werden. Die isolierten Metallate sind unter Schutzgas mehrere Monate stabil und können nach erneutem Lösen wie die Metallate in der *Eintopf*-Reaktion umgesetzt werden. Zu der Lösung des Carbonylorganomolybdat(0) bzw. -wolframats(0) wird dann eine äquimolare Menge grauen Selen hinzu gegeben, das vermutlich durch Insertion in die Metall-Metall-Bindung innerhalb weniger Minuten mit den Metallaten reagiert. Im Zuge dieser Reaktion färbt sich die Reaktionslösung rotbraun und das Selen löst sich zum großen Teil auf. Bei der Insertion handelt es sich wahrscheinlich um eine Gleichgewichtsreaktion, so daß nach der Zugabe eines Elektrophils in einer *Eintopf*-Reaktion das Gleichgewicht nahezu vollständig auf die Seite des Selenolats verschoben wird. Die Selenolate, deren strukturelle Form in Abb. 2.1 lediglich ein wahrscheinliches Postulat darstellt, sind in Lösung nur bedingt stabil und zersetzen sich auch

unter Schutzgas innerhalb kurzer Zeit unter Abscheidung grauen Selens und, im Fall von $M'[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ ($M' = \text{Li}, \text{Na}$ und K), unter Bildung des Oxidationsprodukts Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram(II)]diselenid. Da das Selenolat auch in fester Form nur bedingt stabiler ist, ist es erforderlich, die Selenolate umgehend umzusetzen. Eine Isolierung der Selenolate, auch nach Substitution des Alkalimetalls durch ein großes Kation und anschließende Kristallisation, gelang bisher nicht.^[052] Die Lösung des Selenolats kann jedoch im Fall der Wolframverbindung durch Zugabe eines großen Überschusses nicht getrockneten Kieselgels gezielt in Ausbeuten um ca. 55 % in $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ überführt werden (Abb. 2.2), das unter Schutzgas längere Zeit stabil bleibt und durch Zugabe zweier Äquivalente Alkalimetalltriethylborhydrid wieder in das Selenolat überführt werden kann.^[053] Die Oxidation erfolgt dabei möglicherweise durch Adsorption an die aktive Oberfläche des Kieselgels, was bei $M'[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ zu einer Polarisierung führen könnte. Dies wiederum könnte eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber dem durch das Kieselgel adsorbierten Sauerstoff und Wasser führen, die dann als eigentliches Oxidationsmittel wirken.^[053]

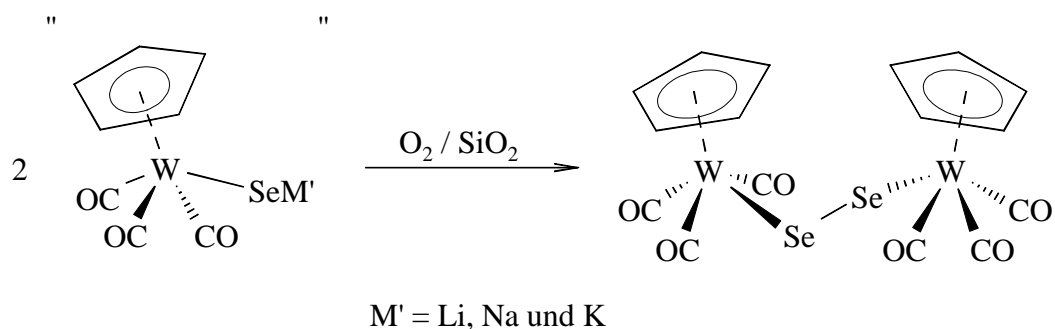


Abb. 2.2: Darstellung von Bis[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram(II)]diselenid
 $([\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2)^{[053]}$

Für die Umsetzungen der Selenolate mit Elektrophilen ergeben sich durch die geringe Stabilität der Nukleophile einige Einschränkungen. So ist die Temperaturbeständigkeit der Selenolate äußerst gering: Sie zersetzen sich unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel bereits bei Temperaturen von etwa 50 °C innerhalb einer halben Stunde unter Bildung unlöslicher, nicht identifizierter Produkte. Auch bei der Wahl des Lösungsmittels ist die Reaktionsführung einigen Einschränkungen unterworfen, da die Selenolate mit dem Lösungsmittel reagieren können: Während es mit Halogenalkanen und Aceton zu Reaktionen mit ungeklärtem Mechanismus kommt, erfolgt in Dimethylsulfoxid im begrenzten Maß eine Oxidation des Wolframselenolats. Bei der Verwendung von Dimethylformamid kommt es zur Bildung eines Selenocarbamato-Komplexes $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{NMe}_2]$.^[054] Neben den oben erwähnten Lösungsmitteln THF und Toluol erweist sich noch Acetonitril als geeignet. Unpolarere Lösungsmittel als Toluol sind auf Grund der schlechten Löslichkeit der Selenolate ungeeignet. Die Einschränkungen in Bezug auf die verwendbaren Lösungsmittel haben einen direkten Einfluß auf die Reaktivität der Selenolate als Nukleophil. Abgesehen von Acetonitril,

das in die Gruppe der polaren aprotischen Lösungsmittel eingeordnet werden kann, sind primär unpolare oder schwach polare Lösungsmittel gegenüber den Selenolaten stabil. In diesen Lösungsmitteln, THF besitzt eine Dielektrizitätskonstante von 7.4, ist die Dissoziation von $M'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ von der Größe der Ionen abhängig. Da ionische nukleophile Reagenzien in der Regel nur dann nukleophil wirken, wenn sie als freie Ionen vorliegen, sollten die Kaliumselenolate eine höhere Reaktivität im Vergleich zu den entsprechenden Natrium- oder Lithium-Verbindungen aufweisen. Durch Zugabe von Cryptanden (z.B. Kronenether) lassen sich diese Effekte theoretisch noch deutlich verstärken. In Bezug auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen (s. Kap. 4) konnte allerdings kein Einfluß des Alkalimetalls festgestellt werden. Dies ist möglicherweise auf die Größe des Selenolat-Anions zurückzuführen, denn diese beeinflusst die Dissoziation und damit die Nukleophilie in gleicher Weise wie das Kation und überwiegt im Einfluß möglicherweise die Unterschiede in der Reaktivität zwischen Lithium-, Natrium- und Kaliumselenolat.

2.2 Bis-(alkali-tetracarbonylmangan(I)-selenolat)

Als Ausgangsverbindung für die Darstellung der Bis-(alkali-tetracarbonylmangan(I)-selenolate) (Alkalimetall = Li und Na) dient Decacarbonyldimangan(0) ($[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$), das nach einer Synthese von *King, Stokes* und *Korenowski* zugänglich ist.^[055] Analog zur Herstellung der Alkali-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylmangan(II)-selenolate ist der erste Schritt die Synthese eines Alkali-pentacarbonyl-manganats(-I) nach *Gladysz et al.*^[051] Hierbei erfolgt wie bei den Komplexen vom Typ $[\text{cpM}(\text{CO})_3]_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) eine reduktive Spaltung der Metall-Metall-Bindung durch Alkalitriethylborhydride. Die Reaktion erfolgt in THF oder Toluol bei Raumtemperatur und ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen, wobei die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach rot umschlägt und die Wasserstoffentwicklung endet. Die bezüglich der eingesetzten Art, Menge und Qualität der Alkalitriethylborhydride in Kapitel 2.1 gemachten Anmerkungen gelten in gleicher Weise für die Darstellung von $M'[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ($M' = \text{Li}$ und Na). Gegebenenfalls erfolgt dann die Umsetzung mit einer geringen Menge *tert*-Butanol, um einen Überschuß des Reduktionsmittels zur Reaktion zu bringen.

Das $M'[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ wird dann mit einer doppelt molaren Menge, bezogen auf $[\text{Mn}_2\text{CO}_{10}]$, grauen Selens umgesetzt. Unter Einsetzen einer Kohlenstoffmonooxidentwicklung färbt sich die Reaktionslösung rotbraun, und das Selen löst sich, im Gegensatz zu der Darstellung der Molybdän- und Wolframselenolate, vollständig auf. Hierbei kommt es in einem ersten Reaktionsschritt vermutlich zur Insertion des Selens in die Metall-Metall-Bindung.

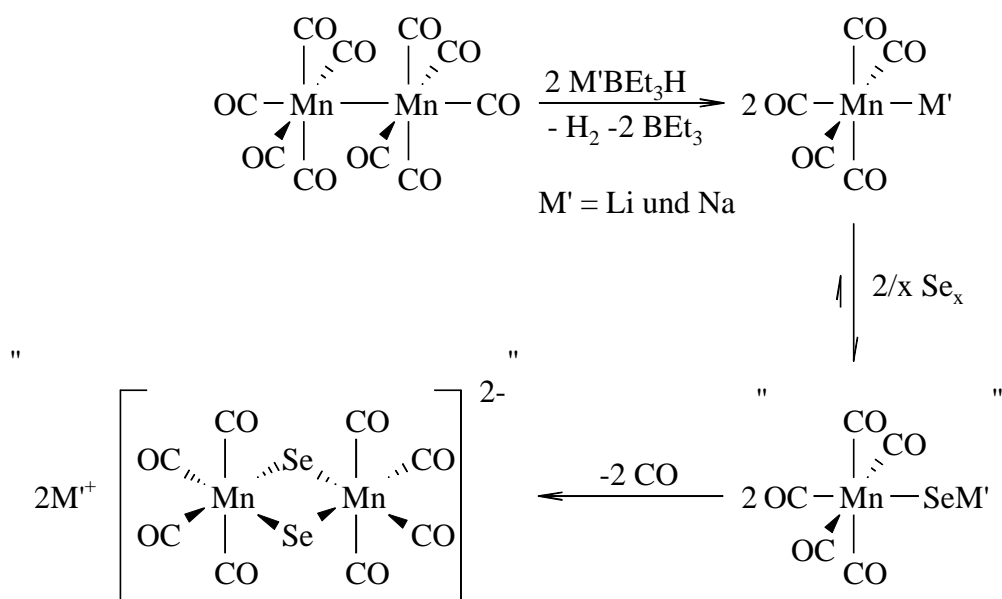


Abb. 2.3: Darstellung der Bis-(alkali-tetracarbonylmangan(I)-selenolate)
 ("M'[Mn₂(CO)₈(μ-Se)₂]" (M' = Li und Na))

Auf Grund der beobachteten Gasentwicklung, der Konstitution der ausgehend von diesem Selenolat synthetisierten Bis-[(μ-organoselenolato)tetracarbonylmangan(I)]-Komplexe (s. Kap. 5) und der chemischen Verschiebung im ⁷⁷Se-NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann ein dimeres Selenocarbonylmanganat-Anion, wie in Abb. 2.3 dargestellt, postuliert werden.^[056] Eine entsprechende Dimerisierung wird auch bei der Synthese von [Mn(CO)₄(μ-SeCF₃)₂] und [Mn(CO)₄(μ-SeSnMe₃)₂] beobachtet.^[057, 058] Bei der Insertion in die Metall-Metall-Bindung handelt es sich möglicherweise ebenfalls um eine Gleichgewichtsreaktion. Da das gebildete Selenolat jedoch im Anschluß unter Kohlenstoffmonoxidabspaltung dimerisiert, liegt das Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Selenolate. Wie bei den NG-VI-Selenolaten gelingt die Isolierung des Anions durch Zugabe großer Kationen nicht. Die Selenolate vom Typ "M'[Mn₂(CO)₈(μ-Se)₂]" (M' = Li und Na) zeigen wie die Molybdän- und Wolframverbindungen keine hohe Stabilität und müssen daher sofort umgesetzt werden. Ihre Reaktivität gegenüber organischen Lösungsmitteln ist ebenfalls mit der der NG-VI-Selenolate vergleichbar. Deshalb unterliegen die im Anschluß durchgeführten Umsetzungen den gleichen Einschränkungen wie den in Kapitel 2.1 beschriebenen. Die thermische Stabilität ist geringfügig niedriger als bei den Molybdän- und Wolframselenolaten: Ab einer Temperatur von etwa 40 °C tritt Zersetzung unter Abscheidung von Selen auf. Die theoretischen Unterschiede bezüglich der Reaktivität der beiden verschiedenen Alkalimetallselenolate zeigen bei den durchgeführten Reaktionen keinen merklichen Einfluß; die Größe des Selenolat-Anions könnte auch hier den durch die unterschiedlichen Kationen verursachten Einfluß auf die Reaktivität marginalisieren.

Kapitel 3

Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit schweren Elementen der IV. Hauptgruppe

3.1 Einleitung

Halogenide oder vergleichbar gut substituierbare Verbindungen von Silicium, Germanium und Zinn in der Oxidationsstufe +IV (z. B. Bis(trimethylsilyl)amide) reagieren in der Regel mit organischen Selenolen oder Selenolaten glatt zu den entsprechenden Organylselenolato-Element-Verbindungen. Die ersten Verbindungen des Typs E(SeR)₄ (E = Si, Ge und Sn) gehen auf Arbeiten von *Backer* und *Hurenkamp* im Jahr 1942 zurück, die die Elementchloride mit verschiedenen Natriumselenolaten oder mit den entsprechenden *Grignard*-Reagenzien (XMgSeR, X = Cl, Br) bei Raumtemperatur umsetzten (Abb. 3.1).^[059] Obwohl diese Arbeiten nicht unter Schutzgas ausgeführt wurden und somit die Gefahr einer Oxidation der Selenolate zu den korrespondierenden Diseleniden erhöht war, konnten die Tetrakis-organylselenolato-Verbindungen in z. T. moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden.

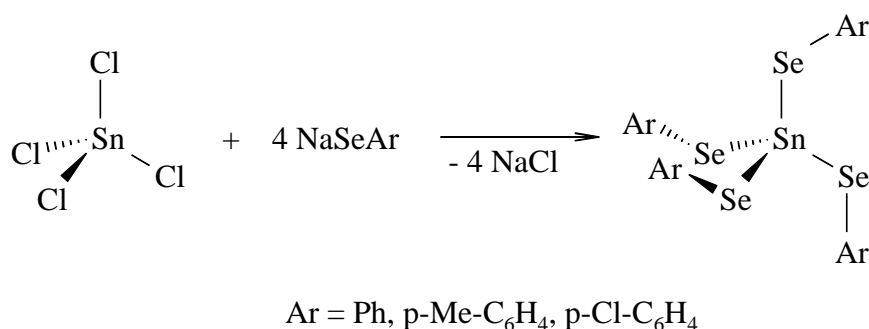


Abb. 3.1: Synthese von Tetrakis-arylselenolato-zinn(IV) nach *Backer* und *Hurenkamp*^[059]

Basierend auf diesen Arbeiten gelang die Synthese einiger weiterer vierbindiger Selenolato-Element-Verbindungen vom Typ E(SeR)₄ oder R'₂E(SeR)₂ von Silicium, Germanium und Zinn.^[060, 061] Während *Backer* und *Hurenkamp* die organischen Natriumselenolate durch Umsetzung der entsprechenden Selenole mit Natrium synthetisierten, gelingt die Umsetzung von Germanium(IV)chlorid mit Lithiumphenylselenolat zu Tetrakis-phenylselenolato-germanium(IV) auch ausgehend von Diphenyldiselenid, das, in Analogie zu den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Selenolaten, durch Umsetzung mit LiBEt₃H/THF zum Lithiumphenylselenolat reagiert.^[062] Neben den rein organischen Selenolaten lassen sich auch metallorganische Selenole mit HG-IV-Halogeniden umsetzen: Ferrocen-1,1'-diselenol reagiert bei stöchiometrischer Umsetzung mit den Halogeniden aller Elemente der IV. Hauptgruppe in der Oxidationsstufe +IV zu den entsprechenden 1,3-Diseleno-[3]ferrocenophanen.^[063] Erfolgt

die Umsetzung mit Diorganyldihalogeniden, werden 1,3-Diseleno-2,2-diorganyl-[3]ferrocenophane gebildet; bei einer Umsetzung des Selenols mit Germaniumtetrachlorid im Verhältnis zwei zu eins erfolgt die Bildung von Bis(ferrocen-1,1'-diselenolato)-germanium(IV).^[064] Die Darstellung der sehr stabilen Komplexe erfolgt bei Raumtemperatur mit kurzen Reaktionszeiten und in guten bis sehr guten Ausbeuten. Ein weiterer Zugang zu quartären Germanium(IV)-selenolato-Verbindungen stellt die Umsetzung des Zirkonium-selenolato-Komplexes [(^tBu-cp)₂Zr(Se₂(o-C₆H₄))] mit Verbindungen vom Typ GeR₂Cl₂ (R = Cl oder Organyl) dar.^[065] Dabei werden je nach Stöchiometrie und Ausgangsverbindung entweder die 1,2-Diselenolatobenzol-diorganyl-germanium(IV)- oder die Bis(1,2-diselenolatobenzol)-germanium(IV)-Verbindungen gebildet. Die Reaktionen erfolgen bei Raumtemperatur, mit THF als Lösungsmittel, kurzen Reaktionszeiten und in guten Ausbeuten. Quartäre Germanium(IV)- und Zinn(IV)-selenolato-Verbindungen lassen sich weiterhin durch oxidative Addition von Diphenyldiselenid an Verbindungen vom Typ E(CyNC(R)NCy)[N(SiMe₃)₂] (E = Ge, Sn; R = Me, ^tBu) in guten Ausbeuten synthetisieren.^[066]

Germanium(II)- und Zinn(II)-Halogenide, Blei(II)-Salze und die ebenfalls gut substituierbaren Element(II)-bis(trimethylsilyl)amide reagieren wie die Verbindungen in der Oxidationsstufe +IV glatt mit organischen Selenolaten und Selenolen. Werden die HG-IV-Verbindungen dabei mit Selenolaten im Verhältnis eins zu drei umgesetzt, so erhält man in moderaten Ausbeuten nach Zugabe eines geeigneten Salzes mit einem großen Kation wie Tetraphenylphosphoniumchlorid oder -arsoniumchlorid Komplexe vom Typ [Ph₄P/As][E(SeR)₃] (E = Ge, Sn und Pb) (Abb. 3.2).^[060, 067, 068]

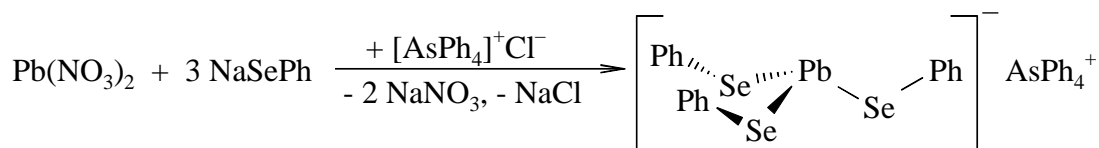


Abb. 3.2: Synthese von Tris-phenylselenolato-plumbat(II) nach *Dean* und *Payne*^[068]

Die Umsetzungen werden bei Raumtemperatur oder unter mäßiger Erwärmung durchgeführt. Bei der stöchiometrischen Umsetzung von Sn[N(SiMe₃)₂]₂ mit 2,4,6-Trifluormethylphenylselenol kommt es zu einer Disproportionierung: Neben dem entsprechenden quartären Zinn(IV)-Komplex wird elementares Zinn gebildet.^[069] Stöchiometrische Umsetzungen von Blei(II)-Verbindungen mit Selenolaten oder Selenolen führen dagegen bei milden Bedingungen in z. T. sehr guten Ausbeuten zu den Komplexen vom Typ Pb(SeR)₂ bzw. den dimeren Verbindungen [Pb(SeR)₂]₂.^[063, 070 - 072] Bei der Umsetzung von Blei(II)acetat bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten (KSe)₂C=C(CN)₂ unter Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid wird ein zweifach negativ geladenes Bleikomplexanion gebildet, in dem Blei von vier Selenatomen koordiniert ist (Abb. 3.3).^[073]

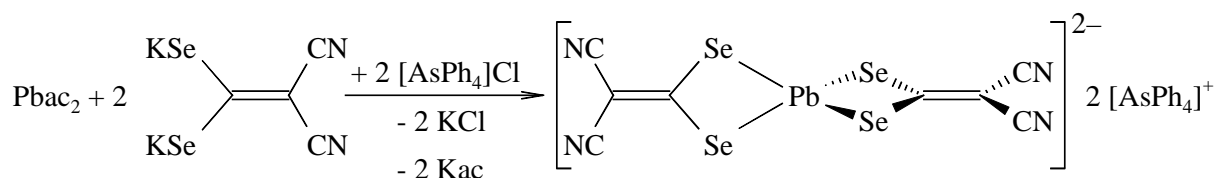


Abb. 3.3: Darstellung von $\text{Pb(II)}[(\text{Se})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2]_2$ ^[073]

Das Ziel dieses Teils der Arbeit ist die Untersuchung der Reaktivität von Natrium-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram(II)-selenolat ("Na[SecpW(CO)₃]") gegenüber Chlorverbindungen von Silicium und Zinn, sowie gegenüber einigen Blei(II)-Salzen. Die Umsetzungen erfolgen in Anlehnung an die mit rein organischen Selenolaten bzw. Selenolen durchgeführten Reaktionen. Auf Grund der normalerweise relativ labilen Silicium-Selen-Bindung wird der Schwerpunkt der Untersuchungen auf die schweren Elemente Zinn und Blei gesetzt, da die Stabilität der Element-Selen-Bindung ab Germanium signifikant ansteigt. Umsetzungen mit den im Verhältnis zu Silicium, Zinn und Blei schwerer handhabbaren Halogeniden des Germaniums wurden zunächst zurückgestellt und dann wegen der bei Silicium, Zinn und Blei erzielten Ergebnisse unterlassen. Blei stellt in der Oxidationsstufe +IV ein relativ starkes Oxidationsmittel dar, so daß eine Oxidation des Selenolats zum Diselenid zu erwarten ist. Aus diesem Grund erfolgen nur Umsetzungen mit Blei(II)-Salzen. Im Falle des Zinns ist die Oxidationsstufe +IV als stabiler einzustufen, während die Oxidationsstufe +II reduzierend wirkt. Die Umsetzungen werden daher mit Chloriden beider Oxidationsstufen durchgeführt.

3.2 Diskussion der Umsetzungen

3.2.1 Silicium

Bei der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit *tert*Butyldimethylchlorsilan bei Raumtemperatur in THF wird durch Kristallisation als Hauptprodukt kein Organosilylselenolato-Komplex, sondern in über 60 %iger Ausbeute $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ erhalten. Bei der gezielten Synthese des Diselenids mittels Oxidation des Selenolats mit kommerziellem Kieselgel beträgt die Ausbeute lediglich 55 %.^[053] Das Diselenid wird bei der Reaktion mit dem Silan bereits im Verlauf der Reaktion gebildet und entsteht nicht erst durch Oxidation des Selenolats im Rahmen der Aufarbeitung. Da *tert*Butyldimethylchlorsilan im Allgemeinen nicht als Oxidationsmittel angesehen werden kann, sollte der Mechanismus zur Bildung des Diselenids von einer einfachen Oxidation abweichen. Auf Grund der langsamen Bildung des Diselenids innerhalb einiger Stunden erscheint ein Mechanismus möglich, der über einen *tert*Butyldimethylsilylselenolato[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram(II)]-Komplex als Zwischenstufe verläuft. Dieser könnte dann unter Spaltung der Selen-Silicium-Bindung und

anschließender Bildung des Disilans und des Diselenids zerfallen (Abb. 3.4). Eine vergleichbare Abbaureaktion wird bei Tetrakis-phenylselenolato-zinn(IV) beobachtet, das unter Bildung von Diphenyldiselenid und elementarem Zinn zerfällt.^[074]

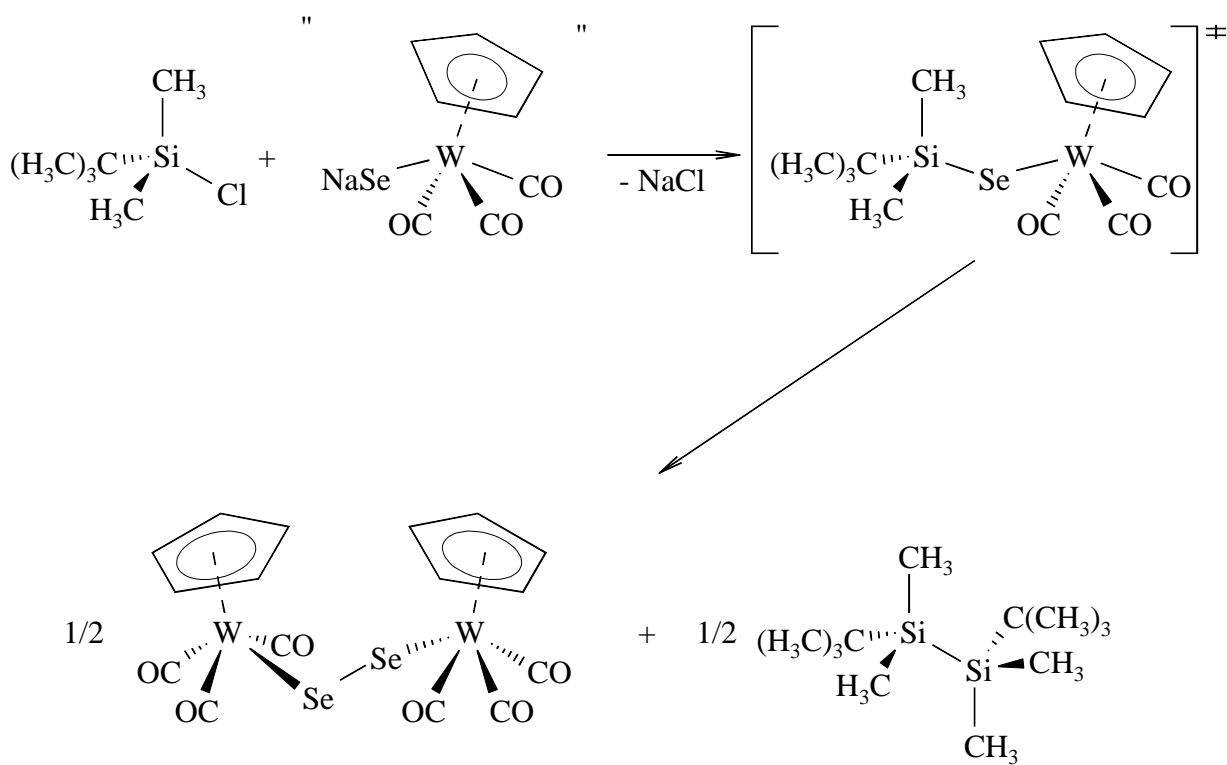


Abb. 3.4: Möglicher Reaktionsweg zur Bildung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ bei der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan

Die Silicium-Selen-Bindung ist im Vergleich zu den Bindungen zwischen Selen und den übrigen Elementen der IV. Hauptgruppe aber auch im Vergleich zur Silicium-Schwefel-Bindung deutlich schwächer. Während letztere in Verbindungen vom Typ $\text{Si}(\text{SR})_4$ signifikant kürzer als die Summe der Kovalenzradien der beiden beteiligten Atome ist, wird dies bei $\text{Si}(\text{SePh})_4$ nicht beobachtet.^[075] Diese Bindungsverkürzung kann auf einen gewissen $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ -Rückbindungsanteil zurückgeführt werden, der im System Silicium-Selen auf Grund des größeren Abstandes zwischen den Atomen und der ungünstigeren π -Überlappungsverhältnisse keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielt.

3.2.2 Zinn

Die Umsetzungen mit Chloriden des Zinns erfolgen mit Zinn in den Oxidationsstufen +II und +IV. Bei der Reaktion von Zinntetrachlorid mit einer stöchiometrischen Menge "Na[SecpW(CO)₃]" bei Raumtemperatur in THF kommt es, beginnend mit dem Zutropfen des in Toluol gelösten Zinntetrachlorids, zur Bildung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ und von Zinn(II)chlorid in Form eines weißen Niederschlags (Abb. 3.5). Wie bei der Umsetzung von

"Na[SecpW(CO)₃]" mit ^{tert}Butyldimethylchlorsilan übersteigt auch hier die Ausbeute an Diselenid mit 70 % d. Th. nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung den Literaturwert für die gezielte Synthese deutlich. Bei einer Umsetzung im Verhältnis 1 zu 4 (SnCl₄ zu "Na[SecpW(CO)₃]") kann das eingesetzte Zinn(IV)chlorid nach dem wahrscheinlichen Mechanismus und entsprechend dem Zinn-Endprodukt lediglich 50 % des eingesetzten Selenolats zum Diselenid oxidieren. Die verbleibenden 20 % der Ausbeute sind vermutlich auf Oxidation nicht umgesetzten Selenolats durch das Kieselgel zurückzuführen.

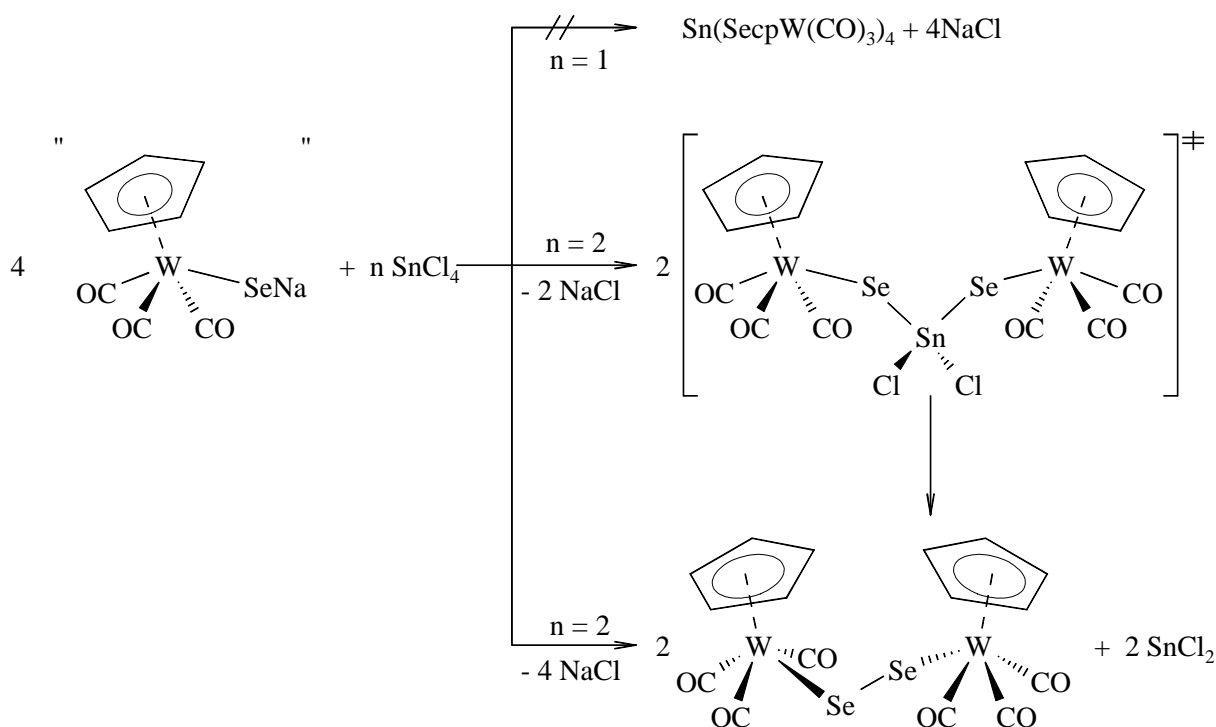


Abb. 3.5: Umsetzung von SnCl₄ mit "Na[SecpW(CO)₃]"

An Hand der relativ hohen Ausbeute an Diselenid und des Normalpotentials Sn(II)/Sn(IV) von 0.15 V im Vergleich zum Normalpotential Pb(II)/Pb(IV) von 1.67 V^[076] wird ersichtlich, daß "Na[SecpW(CO)₃]" im Gegensatz zu organischen Selenolaten selbst ein verhältnismäßig großes Reduktionspotential aufweist und somit auch mit schwachen Oxidationsmitteln oder nicht redoxaktiven Substanzen eine Redox-Reaktion eingehen kann. Die Oxidation des Selenolats könnte nach einem Mechanismus verlaufen, bei dem zunächst zwei Chloratome am Zinn substituiert werden. Das intermediär gebildete Bis-chloro-bis-[(η⁵-cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram(II)-selenolato]-zinn(IV) könnte dann in einer reduktiven Eliminierung, vergleichbar der Thermolyse von Tetrakis-phenylselenolato-zinn(IV), das Diselenid abspalten. Das bei dieser Reaktion gebildete Zinn(II)chlorid ist in THF bzw. Toluol nur sehr begrenzt löslich und fällt aus. Bei Tetrakis-phenylselenolato-zinn(IV) tritt die Zersetzung jedoch erst in refluxierendem Toluol unter Sauerstoffzugang innerhalb einer Stunde auf; unter Schutzgas oder im Vakuum ist diese Verbindung auch unter noch drastischeren Bedingungen

stabil.^[074] Eine mögliche Erklärung für die geringe Stabilität der Selen-Zinn-Bindung im angestrebten System Sn(IV)[SecpW(CO)₃]₄ ist der große sterische Anspruch der Selenolato-Fragmente. Während in der Festkörperstruktur von Sn(IV)(SePh)₄ Zinn nahezu ideale tetraedrische Koordination aufweist,^[074] ist diese Koordination bei Sn(IV)[Se-2,4,6-(CF₃)₃Ph]₄, dessen Selenolato-Gruppen einen größeren Raumbedarf haben, bereits merklich verzerrt.^[069] Dennoch können sich die Phenylgruppen in beiden Verbindungen senkrecht zu den durch Zinn, Selen und den *ipso*-Kohlenstoff gebildeten Ebenen ausrichten und sich somit wegen ihrer eher zweidimensionalen Ausdehnung gegenseitig ausweichen. Für die [cpW(CO)₃Se]-Liganden gilt dies nicht. Diese benötigen auf Grund ihrer Struktur einen in erster Näherung kugelförmigen Raum. Durch diesen großen Raumbedarf könnte es bereits bei Zinn(IV)-Verbindungen mit zwei [cpW(CO)₃Se]-Liganden zu einer so starken Verzerrung der tetraedrischen Struktur kommen, daß die Überlappung der bindenden Orbitale stark reduziert wird und eine daraus resultierende Bindung sehr schwach ausfällt.

Im Fall der stöchiometrischen Umsetzung von Triphenylchlorstannan mit "Na[SecpW(CO)₃]" wird nach der Aufarbeitung als Hauptprodukt ebenfalls [cpW(CO)₃Se]₂ isoliert. Auf Grund der Tatsache, daß hier die Ausbeute mit 38 % d. Th. deutlich geringer ausfällt und daß die Reaktionskontrolle keinen Hinweis auf die direkte Bildung des Diselenids während der Reaktion liefert, kann davon ausgegangen werden, daß das Oxidationsprodukt erst im Verlauf der Aufarbeitung entsteht. Hierbei erfolgte die Bildung des Diselenids dann entsprechend der direkten Synthese durch Oxidation am Kieselgel. Obwohl Zinn in Triphenylchlorstannan wie in Zinn(IV)chlorid die Oxidationsstufe +IV zugeordnet werden kann, ist bei dieser Reaktion keine Reduktion wie beim Zinn(IV)chlorid zu erwarten: Triorganylchlorstannane werden selbst durch starke Reduktionsmittel wie elementares Natrium lediglich zu Distannanen reduziert.^[077] Da bei dieser Reaktion im Vergleich zu Zinn(IV)chlorid lediglich ein Chloratom substituiert werden soll und der räumliche Anspruch der drei Phenylgruppen relativ gering ist, ist ein zu großer sterischer Anspruch der vier Liganden in der Zielverbindung als Grund für das Scheitern der Umsetzung auszuschließen. Eine mögliche Erklärung wäre dagegen die Tendenz von Triorganylzinnhalogeniden zur Assoziation unter Ausbildung von σ -Donatorbrücken. Dadurch werden Ketten aus eckenverknüpften trigonalen Bipyramiden gebildet, in denen die einzelnen Moleküle durch Sn-Cl-Sn-Brücken verbunden sind. Eine solche Anordnung erschwert den Angriff eines Nukleophils deutlich, da das zentrale Zinnatom räumlich abgeschirmt wird. Dies könnte den nukleophilen Angriff des relativ voluminösen [cpW(CO)₃Se]⁻ auf das Zinn verhindern. Die Abschirmung macht jedoch nukleophile Substitutionen, die für diese Verbindungsklasse durchaus bekannt sind, nicht unmöglich.

Die Reaktionen von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Zinn(II)chlorid werden in Analogie zu den Umsetzungen mit organischen Selenolaten (s. Kapitel 3.1) durchgeführt: Das Selenolat wird im leichten Überschuß gegenüber dem Verhältnis drei zu eins (Selenolat zu Zinn(II)chlorid)

eingesetzt. Anschließend wird direkt oder nach einer bestimmten Reaktionszeit (bis zu zwei Stunden) ein großes Kation (Tetraethylammonium oder Tetraphenylarsonium) in Form des jeweiligen Salzchlorids hinzu gegeben. Die Umsetzungen erfolgen in Acetonitril; in unpolaren Lösungsmitteln (z.B. THF oder Toluol) ist die Löslichkeit von Zinn(II)chlorid so gering, daß keine Reaktion erwartet werden kann. Unter Reaktionsführung bei Raumtemperatur wird durch Kristallisation ein nicht trennbares Produktgemisch erhalten, dessen überwiegender Bestandteil das Oxidationsprodukt $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ ist. Die Bildung des Oxidationsprodukts erfolgt dabei eindeutig erst nach Abschluß der Reaktion. Eine Reduktion von Zinn(II) zu Zinn(0) unter gleichzeitiger Oxidation des Selenolats erscheint auf Grund des Normalpotentials $\text{Sn}(0)/\text{Sn}(\text{II})$ von $-0.14 \text{ V}^{[076]}$ nicht wahrscheinlich, und es wird keinerlei Abscheidung elementaren Zinns beobachtet. Die Ausbeute an Diselenid bleibt deutlich hinter den Ergebnissen der Umsetzungen mit Zinn(IV)chlorid zurück. Da der Anteil an Diselenid im Zuge der Aufarbeitung bzw. mit längerer Kristallisationszeit zunimmt, erscheint die Möglichkeit, daß keinerlei Reaktion stattgefunden hat und nicht umgesetztes "Na[SecpW(CO)₃]" durch Spuren von Sauerstoff langsam oxidiert wird, am wahrscheinlichsten. Alternativ könnte ein Komplexanion vom Typ $[\text{Sn}(\text{SecpW}(\text{CO})_3)_3]^-$ während der Reaktion gebildet werden, das sich dann langsam zersetzt. Ein entsprechendes Anion kann jedoch analytisch nicht nachgewiesen werden. Dessen Bildung ist auf Grund der bei $[\text{Sn}(\text{SePh})_3]^-$ beobachteten Festkörperstruktur auch nicht unbedingt wahrscheinlich, da in dieser das Zinn eine tetraedrische Koordination aufweist, in der das freie Elektronenpaar stereochemisch aktiv ist und eine der vier Ligandenpositionen einnimmt, wodurch die übrigen Winkel zwischen den drei Liganden gegenüber dem normalen Tetraederwinkel deutlich gestaucht sind.^[067] Bei dieser Struktur können die drei Phenylringe analog zur Tetrakisphenylselenolato-Verbindung einander ausweichen, was bei den $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]$ -Liganden nur bedingt der Fall ist. Erfolgt die Reaktionsführung bei höherer Temperatur, werden bei 40 °C identische Ergebnisse erhalten; wird die Reaktionstemperatur auf 70 °C erhöht, kommt es innerhalb von ca. 30 Minuten zur vollständigen Zersetzung des "Na[SecpW(CO)₃]".

3.2.3 Blei

Die Umsetzungen von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Blei(II)salzen werden einerseits stöchiometrisch im Verhältnis zwei zu eins und andererseits wie die entsprechenden Reaktionen von Zinn(II)chlorid mit einem leichten Überschuß gegenüber dem Verhältnis von drei zu eins durchgeführt. Dabei wird nach der Darstellung des Natriumselenolats das für dessen Synthese notwendige THF entfernt und durch Acetonitril ersetzt. In unpolaren Lösungsmitteln, wie THF oder Toluol, ist auf Grund der schlechten Löslichkeit der Blei(II)salze keine Reaktion zu erwarten.

Die stöchiometrischen Umsetzungen im Verhältnis zwei zu eins führen, unabhängig von den Reaktionsbedingungen und dem eingesetzten Blei(II)salz (Blei(II)chlorid bzw. Blei(II)acetat),

zur oxidierten Verbindung $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ als Hauptprodukt; Bleiselenolato-Verbindungen können nicht nachgewiesen werden. Bei diesen Reaktionen erfolgt die Bildung des Diselenids wahrscheinlich im Zuge der Aufarbeitung der Reaktion, wobei die Ausbeuten bei säulenchromatographischer Trennung des Produktgemisches an Kieselgel mit ungefähr 50 % d. Th. im Vergleich zur Kristallisation (ca. 25 % d. Th) deutlich höher ausfallen, was für die Oxidation von nicht umgesetztem "Na[SecpW(CO)₃]" gegenüber der Zersetzung eines Blei-Selenolato-Komplexes spricht. Die Bildung des Oxidationsprodukts während der Reaktion wird nicht beobachtet und ist aus den bereits bei der Umsetzung von Zinn(II)chlorid besprochenen Gründen (Bildung elementaren Bleis wird nicht beobachtet; Normalpotential $\text{Pb(0)/Pb(II)} -0.13 \text{ V}$)^[076] unwahrscheinlich. Die bei der Umsetzung von organischen Selenolaten mit Blei(II)salzen beobachteten Strukturen (Monomere vom Typ $\text{Pb}(\text{SeR})_2$ oder Dimere vom Typ $[\text{Pb}(\text{SeR})_2]_2$ mit einem planaren $\text{Pb}_2(\mu\text{-SeR})_2$ -Vierring) liefern im Gegensatz zu den Produkten bei den Umsetzungen von Zinn(IV)chlorid mit organischen Selenolaten keine Hinweise auf sterische Hinderung bei der Bildung der Bleiselenolato-Verbindungen.^[063, 070 - 072] Die Variierung der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur des Selenolats (s. o.) zeigt wie die unterschiedlichen eingesetzten Blei(II)salze keinen systematischen Einfluß auf die Höhe der Ausbeute an Diselenid.

Bei den Umsetzungen der Blei(II)salze (Blei(II)chlorid, Blei(II)acetat) mit einem Überschuß "Na[SecpW(CO)₃]" gegenüber dem Verhältnis drei zu eins wird nach der Zugabe des Bleisalzes zum Selenolat eine stöchiometrische Menge eines großen Kations (Tetraethylammonium oder Tetraphenylarsonium) in Form des Salzchlorids zur Reaktionslösung hinzu gegeben. Dabei erfolgt die Zugabe entweder direkt im Anschluß oder nach einer Reaktionszeit von bis zu vier Stunden nach Beginn der Reaktion. Erfolgt die Reaktionsführung bei Raumtemperatur oder unter leichter Erwärmung (bis ca. 40 °C), so wird auch nach 24 Stunden kein Blei(II)selenolato-Komplex beobachtet. Im Zuge der Aufarbeitung wird dagegen bei der Filtration ein unlöslicher schwarzer Rückstand erhalten, bei dem es sich möglicherweise um Blei(II)selenid handelt. Bei der Kristallisation des Filtrats kann das mit nicht identifizierten Verbindungen verunreinigte Oxidationsprodukt $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ nachgewiesen werden. Den bereits gemachten Anmerkungen folgend, kann auch hier von der langsamen Oxidation von nicht umgesetztem "Na[SecpW(CO)₃]" ausgegangen werden. Im Gegensatz zu den stöchiometrischen Umsetzungen könnten bei diesen Reaktionen erneut sterische Effekte die Bildung der Blei(II)selenolato-Komplexe verhindern. Bei $[\text{Pb}(\text{SePh})_3]^-$ wird im Festkörper wie bei den Zinnhomologen eine tetraedrische Struktur mit dem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar in einer der vier Ligandenpositionen beobachtet. Die Bindungswinkel zwischen den Selenolatoliganden sind deutlich gestaucht^[068], was wie bei den hier durchgeführten Umsetzungen mit Zinn(II)chlorid zu einer zu großen Annäherung der drei Selenolatogruppen führen könnte. Die Ausbeuten an $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ können nicht präzise bestimmt werden, die Beträge liegen jedoch deutlich

unter den bei den Umsetzungen im Verhältnis zwei zu eins erhaltenen Werten. Erfolgt die Reaktionsführung bei höheren Temperaturen, wird das Selenolat innerhalb kurzer Zeit zersetzt. Auch hier können keine Bleiselenolato-Komplexe isoliert werden.

3.3 Zusammenfassung

Das Reaktionsverhalten von "Na[SecpW(CO)₃]" gegenüber schweren Elementen der IV. Hauptgruppe weicht deutlich von dem organischer Selenolate oder Selenole ab. Während letztere in der Regel glatt mit den Elementhalogeniden oder vergleichbar gut substituierbaren Substanzen unter Salzeliminierung zu den entsprechenden Selenolato-Verbindungen reagieren, wird bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Umsetzungen immer nur das Oxidationsprodukt ([cpW(CO)₃Se]₂) des Selenolats isoliert. Die Oxidation des Selenolats erfolgt dabei entweder im Rahmen der Aufarbeitung oder direkt durch die HG-IV-Elementverbindung. Bei diesen Oxidationen, bei denen z. T. die Ausbeute der direkten Synthese des Diselenids^[053] übertroffen wird, zeigt sich, daß "Na[SecpW(CO)₃]" im Gegensatz zu den in Kapitel 3.1 aufgeführten organischen Selenolaten nicht nur empfindlich gegenüber Oxidationsmitteln ist, sondern selbst über ein gewisses Reduktionspotential verfügt und somit z. B. in der Lage ist, Zinn(IV)chlorid zu Zinn(II)chlorid zu reduzieren. Auf Grund dieser Eigenschaften gelingt die Synthese von gemischten Haupt- und Nebengruppenmetall-Selenolaten ausgehend von "Na[SecpW(CO)₃]" nicht.

Kapitel 4

Umsetzung von metallorganischen NG-VI-Selenolaten mit organischen Elektrophilen

4.1 Einleitung und Kenntnisstand

Nukleophile organische Selen(-II)-Verbindungen (d.h. Alkalimetallselenolate, Selenole oder vergleichbare Substanzen) zeigen ein chemisches Verhalten, das mit dem der entsprechenden Schwefelverbindungen weitestgehend übereinstimmt. Auf Grund einiger Unterschiede sind sie jedoch für bestimmte Synthesen besser geeignet als die homologen Schwefelverbindungen. So ist beispielsweise die Selen-Kohlenstoffbindung deutlich schwächer als die Schwefel-Kohlenstoffbindung, was Folgereaktionen, die eine Abspaltung der Selen beinhaltenden Gruppe erfordern, erleichtert. Auf der anderen Seite sind Selenole und Selenolate stärkere Nukleophile als die jeweiligen Schwefelverbindungen, wodurch die Bildung von Selen-Kohlenstoffbindungen erleichtert wird.^[078] Die Darstellung der Selenolate oder Selenole erfolgt leicht durch reduktive Spaltung der korrespondierenden Diselenide^[040] oder durch Reduktion des entsprechenden Selenocyanats mit Natriumborhydrid.^[043] Weitere Zugangsmöglichkeiten sind die elektrochemische Reduktion von Diseleniden^[041] und die Insertion von elementarem Selen in eine Lithium-Kohlenstoffbindung (vgl. Kap. 1).^[044]

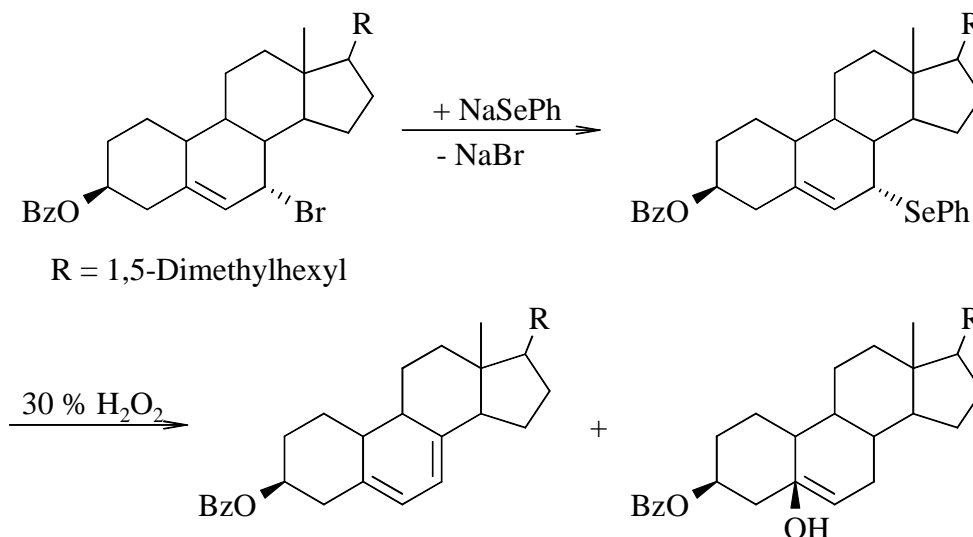


Abb. 4.1: Umsetzung von Cholesteryl bromid mit NaSePh und H₂O₂^[079]

Nukleophile organische Selen(-II)-Verbindungen reagieren mit einer Vielzahl elektrophiler organischer Verbindungen und finden dadurch in der organischen Synthese vermehrt Verwendung. Eine der ersten Anwendungen geht auf *Sharpless et al.* zurück: Ethanolisches Natriumphenylselenid reagiert mit Epoxiden unter Ringöffnung zu β -Hydroxyalkylseleniden,

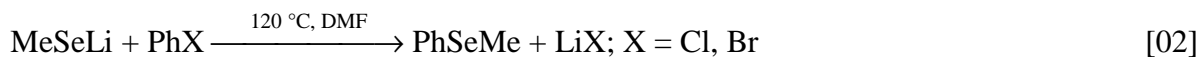
die dann in allylische Alkohole, Olefine und diverse weitere Folgeprodukte umgewandelt werden können.^[011] Ein weiterer Reaktionstyp, der vielfältig eingesetzt wird, ist die Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen oder Sulfonaten im Sinn einer nukleophilen Substitution. Die dabei erhaltenen Selenide können dann wie im Fall der Umsetzung von Epoxiden durch Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Selenoxiden oxidiert werden, die dann wiederum entweder durch *syn*-Eliminierung zu Dienen oder durch [2,3]-sigmatrope Umlagerung und anschließende Hydrolyse zu allylischen Alkoholen weiter reagieren. Ein Beispiel für diese Umsetzung zeigt Abb. 4.1.

Die Anforderungen an das organische Elektrophil sind bei diesen Reaktionen relativ gering. Bei Wahl von geeigneten Bedingungen lassen sich nahezu alle Arten von Halogenverbindungen durch Reaktion mit Alkalimetallselenolaten oder Selenolen in die entsprechenden Selenide überführen. Die folgende Auflistung zeigt die Umsetzungen und Reaktionsbedingungen einer Auswahl von Halogenorganen mit nukleophilen Selen(-II)-Verbindungen.

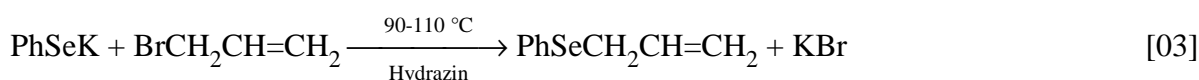
a) *Vinylverbindungen*^[080]



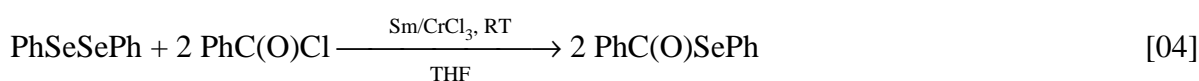
b) *Arylverbindungen*^[081]



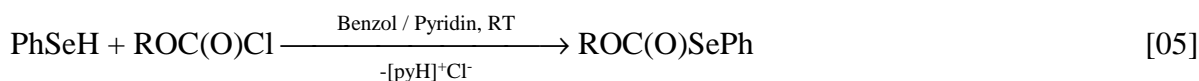
c) *Allylverbindungen*^[082]



d) *Carbonsäurehalogenide*^[083]



e) *Chloroformiate*^[084]



Neben den aufgeführten Halogeniden reagieren Selenolate bzw. Selenole auch mit primären und sekundären Alkylhalogeniden^[085], sowie mit einigen weiteren aktivierten organischen Halogenverbindungen.^[086] Dabei bedarf es abhängig vom Aktivierungsgrad der Halogen-Kohlenstoffbindung für eine nukleophile Substitution z. T. relativ drastischer Bedingungen. Die Ausbeuten bewegen sich bei allen Umsetzungen in guten bis sehr guten Bereichen.

Bestimmte Carbonsäureester und Lactone werden durch Reaktion mit Natriumphenylselenolat gespalten (Abb. 4.2).

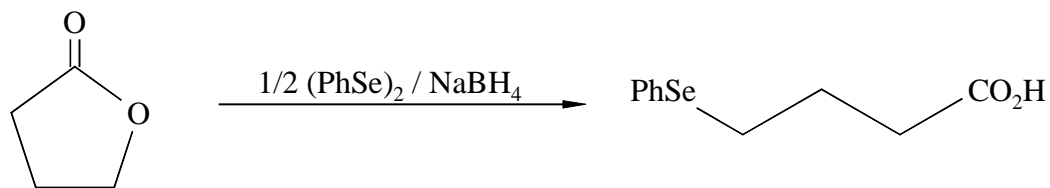


Abb. 4.2: Esterspaltung durch Natriumphenylselenolat

Dabei greift das Selenolatanion immer am ω -Kohlenstoffatom und nie am Carbonylkohlenstoffatom an. Dies kann durch das *HSAB-Prinzip* erklärt werden: Das weiche Nukleophil PhSe^- greift eher am weichen Alkyl- als am harten Acylkohlenstoff an.^[087] Wird die Reaktion ohne Komplexierungsagens durchgeführt, so muß in DMF bei einer Temperatur von 110 – 120 °C gearbeitet werden.^[088] Werden dagegen 0.05 Äquivalente 18-Krone-6 zur Reaktionslösung hinzu gegeben, erfolgt die Reaktion in THF bereits bei Raumtemperatur.^[089]

Die in unserem Arbeitskreis entwickelte Substanzklasse der metallorganischen Selenolate ist in Bezug auf ihre nukleophilen Eigenschaften bisher nur mittels Umsetzung mit einigen ausgewählten Klassen organischer Halogenide untersucht worden. Die ersten Reaktionen von " $\text{Li}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " bzw. " $\text{Li}[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$ " erfolgten mit einem Überschuß Benzylchlorid bzw. Chlormethyl-trimethylsilan.^[046] Dabei konnten bei allen vier Reaktionen die entsprechenden Selenolato-Komplexe in Ausbeuten um 60 % isoliert werden. Beide Organochloride sind für nukleophile Substitutionen aktiviert. Im Fall des Benzylchlorids ist die Aktivierung auf Mesomeriestabilisierung des Übergangszustands bei $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen zurückzuführen. Die im Vergleich zu Ethylhalogeniden im allgemeinen um Faktor 100 erhöhte Reaktivität bei $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen beruht auf der Konjugation der Ring- π -Elektronen im Übergangszustand. Der Grund für die Aktivierung beim Chlormethyl-trimethylsilan ist der +I-Effekt der Trimethylsilylgruppe für $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen und die mögliche Delokalisierung der negativen Ladung über die energetisch relativ niedrig liegenden, unbesetzten d-Orbitale des Siliciums bei $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen. Ob die Reaktionen eher nach einem $\text{S}_{\text{N}}1$ - oder einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verlaufen, ist, da die Reaktionen an optisch nicht aktiven Kohlenstoffatomen stattfinden, nicht geklärt. Die in Bezug auf das einfache Benzylsystem gemachten Beobachtungen konnten für " $\text{Li}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " bzw. " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " mit doppelt funktionalen benzyllischen Organobromiden (α, α' -Dibromxytol) und mit benzalischen Systemen (z.B. α, α' -Dibromtoluol) bestätigt werden.^[090] Die Umsetzungen erfolgten stöchiometrisch; die Ausbeuten lagen zwischen 30 und 40 %. Die im Vergleich geringeren Ausbeuten könnten auf die stöchiometrische Umsetzung oder auf den geringeren Energiegewinn bei der Salzeliminierung der Bromide gegenüber dem Lithiumchlorid zurückzuführen sein. Eine weitere Verbindungsklasse die mit " $\text{Li}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($\text{M} = \text{Mo}$,

W) umgesetzt wurde, sind einfache Allylverbindungen (Allylchlorid und β -Methallylchlorid).^[091] Allylverbindungen sind gegenüber Nukleophilen für Substitutionsreaktionen ebenfalls aktiviert. Dies beruht bei Reaktionen nach dem S_N1 -Mechanismus auf Mesomeriestabilisierung des kationischen Übergangszustands, bei S_N2 -Reaktionen auf der Delokalisierung der Ladung im Übergangszustand. Bei der Umsetzung von β -Methallylchlorid wurden keine S_N2' -Produkte beobachtet; die Substitution ist sterisch also nicht gehindert. Die Ausbeuten lagen bei Einsatz der Chloride im Überschuß bei 30 bzw. 40 % für die Allylselenolatokomplexe und bei fast 70 % für die Methallylselenolatoverbindungen. Der Grund für die Unterschiede in den Ausbeuten könnte in der höheren Reaktivität des β -Methallylchlorids oder der geringeren Stabilität der Allylselenolatokomplexe liegen. Die Umsetzung von Allylbromid mit "Li[SecpW(CO)₃]" führte nicht zum Substitutionsprodukt, sondern zur Oxidation des Selenolats zum entsprechenden Diselenid. Bei der vierten untersuchten Klasse von organischen Halogenverbindungen handelt es sich um N-Acyl-4-chlor-3-thiazolidine.^[092] Die Umsetzungen erfolgten mit "Li[SecpM(CO)₃]" (M = Mo, W) und lieferten die entsprechenden Komplexverbindungen in Ausbeuten zwischen 30 und 70 %. Die Elektrophilie von N-Acyl-4-chlor-3-thiazolidinen ist mit der von Säurechloriden vergleichbar, was auf Mesomeriestabilisierung (S_N1) bzw. auf Ladungsdelokalisierung (S_N2) im Übergangszustand bei der nukleophilen Substitution zurückgeführt wird.

Das Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, die Reaktivität der metallorganischen NG-VI-Selenolate gegenüber einem breiteren Spektrum an organischen Elektrophilen zu untersuchen. In Verbindung mit den bereits gemachten Untersuchungen werden die chemischen Anforderungen an das Elektrophil bzw. die nukleophilen Eigenschaften von "M'[SecpM(CO)₃]" (M' = Li, Na, K; M = Mo, W) genauer charakterisiert und somit das Potential der metallorganischen Selenolate zur Darstellung von Übergangsmetallselenolato-Komplexen bestimmt. Weiterhin werden die auf diesem Weg erhaltenen neuen Übergangsmetall-selenolato-Komplexe auf ihre Eigenschaften in fester Phase und in der Gasphase, sowie ihre Eigenschaften in Lösung untersucht.

4.2 Diskussion der Umsetzungen

4.2.1 Organische Halogenverbindungen

Die bisher durchgeführten Untersuchungen mit "M'[SecpM(CO)₃]" (M' = Li, Na, K; M = Mo, W) deuten darauf hin, daß sie gegenüber Elektrophilen eine mit organischen Selenolaten prinzipiell vergleichbare Reaktivität aufweisen. Allgemein gilt, daß Elemente der dritten und vierten Periode bei gleicher Basizität stets nukleophiler sind als ihre Homologen der zweiten Periode. Dies beruht auf der leichteren Polarisierbarkeit der diffusen äußeren Elektronenpaare. So können diese zum Beispiel im S_N2 -Übergangszustand festere Bindungen

mit den ebenfalls diffusen p-Orbitalen eingehen, als es beispielsweise beim kleinen, kompakten 1s-Orbital des Wasserstoffs der Fall ist. Während bei der Substitution die Nukleophilie eine größere Rolle spielt als die Basizität, verhält es sich bei der Konkurrenzreaktion zur S_N2 -Reaktion, der E2-Eliminierung, umgekehrt. Dabei nimmt die Basizität in der Regel mit steigender Ordnungszahl innerhalb einer Periode ab, so daß diese Nebenreaktion hier nur eine untergeordnete Rolle spielen sollte, was durch die Versuchsergebnisse bestätigt wird: Eliminierungsprodukte können nicht beobachtet werden.

Die Nukleophilie des Selenolats ist im großem Maße vom Lösungsmittel abhängig. Dabei wird die Auswahl der verwendbaren Lösungsmittel durch die Möglichkeit einer Reaktion mit dem Selenolat eingeschränkt. Verschiedene Ether sowie Toluol erweisen sich gegenüber den Selenolaten als inert. Da THF bereits bei der Darstellung der Selenolate Verwendung findet, wird es, um die Vorteile einer *Eintopf*-Reaktion zu erhalten, als Standardlösungsmittel benutzt. Bei Verwendung polarerer Lösungsmittel wie z.B. DMF, die für nukleophile Substitutionen in der Regel besser geeignet sind, besteht die Gefahr einer Reaktion der Selenolate mit dem Lösungsmittel.^[054] Die Umsetzungen mit den organischen Halogeniden erfolgen im Normalfall bei Raumtemperatur, indem das jeweilige Selenolat vorgelegt und mit dem organischen Elektrophil versetzt wird. Soweit möglich, wird die organische Komponente im Überschuß eingesetzt. Der Verlauf der Reaktion wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt, wobei die Reaktion nach längstens 16 Stunden abgebrochen wird. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Aufarbeitung des Produktgemischs an Kieselgel bzw. Aluminiumoxid. Abweichungen von dieser allgemeinen Synthesevorschrift (Zugabe eines Katalysators oder Erhöhung der Reaktionstemperatur) finden sich bei den jeweiligen Substanzklassen.

Polyfluorierte Halogenalkane

Chlor- oder Bromkohlenwasserstoffe ohne weitere funktionale Gruppe reagieren mit " $M[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($M' = \text{Li, Na, K}$; $M = \text{Mo, W}$) unter Bedingungen, bei denen die untersuchte Substanzklasse nicht zersetzt wird, nicht im Sinne einer normalen nukleophilen Substitution (vgl. Carbonsäurechloride, Chloroformiate und Kap. 2).^[093] Fluorhalogenalkane sind gegenüber einfachen Alkylhalogeniden durch den -I-Effekt der Fluoratome für die nukleophile Substitution im geringen Maße aktiviert, wobei der sterische Einfluß der Fluoratome im Vergleich zum Wasserstoff nahezu gleich bleibt. Auf Grund der Fluor-Kohlenstoffbindungseigenschaften sind die Fluoratome unter den gegebenen Reaktionsbedingungen gegenüber einer nukleophilen Substitution inert, und da im Gegensatz zu den α,α -Dihalogenverbindungen, in denen beide Halogenatome durch Selenolat substituiert werden, bei den entsprechenden α,α,α -Trihalogenmolekülen lediglich ein Halogenatom substituiert wird, kann die Halogenverbindungen im Überschuß eingesetzt werden.^[090] Bei allen drei Umsetzungen von " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " mit Fluorhalogen-

kohlenwasserstoffen (eingesetzt werden folgende Verbindungen: CFCl_3 , CFBr_3 und CF_3CCl_3) können die Selenolatokomplexe nicht isoliert werden. Statt dessen wird in bis zu 50 %iger Ausbeute das entsprechende Komplexhalogenid isoliert (Abb. 4.3). Als Nebenprodukt treten jeweils geringe Mengen $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$ (ca. 5 %) und bei der Reaktion mit CFCl_3 etwas Oxidationsprodukt ($[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$, 5 %) auf.

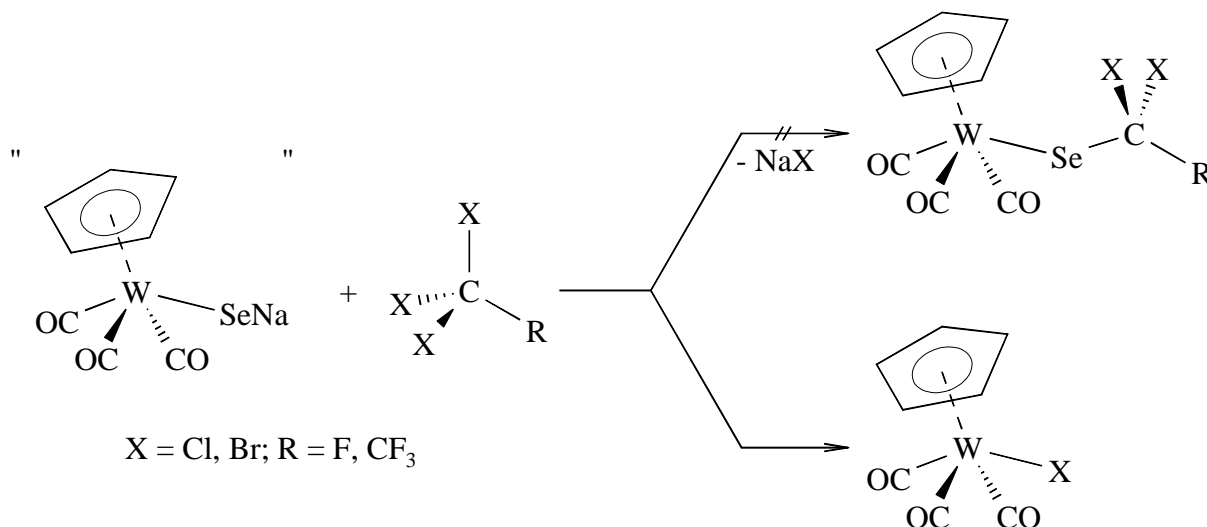


Abb. 4.3: Reaktion von "Na[Se_{cp}W(CO)₃]" mit polyfluorierten Halogenalkanen

Die im Vergleich hohen Ausbeuten an Komplexhalogenid (bei anderen Substitutionsreaktionen treten die Komplexhalogenide wenn überhaupt nur als Nebenprodukt in sehr geringen Ausbeuten auf) können nicht auf eine Folgereaktion des Selenolatokomplexes mit dem eliminierten Natriumhalogenid im Sinne einer weiteren nukleophilen Substitution zurückzuführen sein, da die Löslichkeit der Salze in THF sehr gering ist; die Salzeliminierung ist vielmehr eine der Triebkräfte bei der eigentlichen Substitution.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung des Komplexhalogenids könnte im Übergangszustand der Reaktion liegen, unter der Voraussetzung, daß diese nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus verläuft. Dabei bestünde die Möglichkeit, daß sich ein viergliedriger Ring ausbildet, bei dem eines der drei Halogenatome am α -Kohlenstoffatom des Alkans mit einem freien Elektronenpaar an das Übergangsmetall koordiniert (Abb. 4.4) und anschließend ein rein organisches Selenolat abgespalten wird. Dieses kann jedoch ebenso wenig wie etwaige Folgeprodukte nachgewiesen werden.

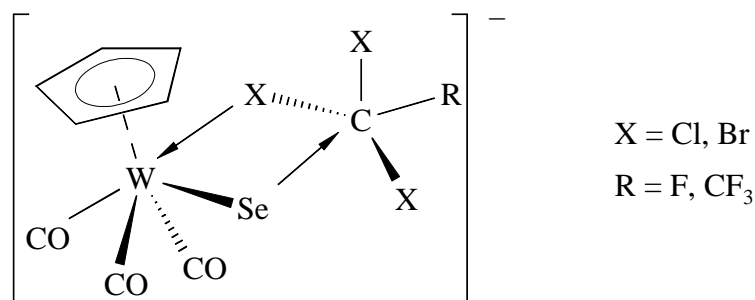


Abb. 4.4: Möglicher Übergangszustand bei der Reaktion von "Na[SecpW(CO)₃]" mit polyfluorierten Halogenalkanen

Diese Konkurrenzreaktion wird bei der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit α,α,α -Trichlortoluol nicht in einem vergleichbaren Ausmaß beobachtet: Bei dieser Reaktion tritt [cpW(CO)₃Cl] nur in Spuren als Nebenprodukt auf.^[090] Der Zerfall eines zunächst gebildeten Selenolato-Komplexes über einen intramolekular gebildeten viergliedrigen Ring im Übergangszustand mit anschließender Abspaltung eines Seleno-Carbonsäurehalogenids könnte eine alternative Erklärung für die Bildung der Komplexhalogenide liefern.

Carbonsäurechloride

Carbonsäurechloride sind starke Elektrophile und somit für nukleophile Substitutionen aktiviert. Reaktionen zwischen Acylhalogeniden und Nukleophilen verlaufen in der Regel nach einem nukleophilen Additions-Eliminierungs-Mechanismus mit sp³-hybridisiertem Carbonyl-Kohlenstoffatom im Übergangszustand. Ein S_N1-äquivalenter Mechanismus, der über ein Acylium-Ion verläuft, wie z. B. nach der Protonierung von Carbonsäuren, ist bei diesen Umsetzungen auszuschließen. Die monofunktionalen Säurechloride (Benzoylchlorid, Phenylessigsäurechlorid und Chloressigsäurechlorid) werden im Überschuß sowohl mit "Na[SecpW(CO)₃]" als auch mit "Na[SecpMo(CO)₃]" umgesetzt. Das Molybdänselenolat wird darüber hinaus noch mit Trichloressigsäurechlorid zur Reaktion gebracht. Die bifunktionalen Acylhalogenide Phthaloylchlorid, Terephthaloylchlorid und Di(4-chlor-carbonylbenzolsulfonyl)methylamin werden stöchiometrisch mit "Na[SecpW(CO)₃]" umgesetzt. Die entsprechende Umsetzung von Oxalylchlorid erfolgt wegen seiner oxidativen Eigenschaften nur mit dem gegenüber Oxidation unempfindlicheren "Na[SecpMo(CO)₃]".

Die monofunktionalen Acylhalogenide reagieren mit Ausnahme des Trichloressigsäurechlorids, bei dem [cpMo(CO)₃Cl] als Hauptprodukt gebildet wird, mit beiden Selenolaten in moderaten Ausbeuten zu den korrespondierenden Selenolato-Komplexen (Abb. 4.5).

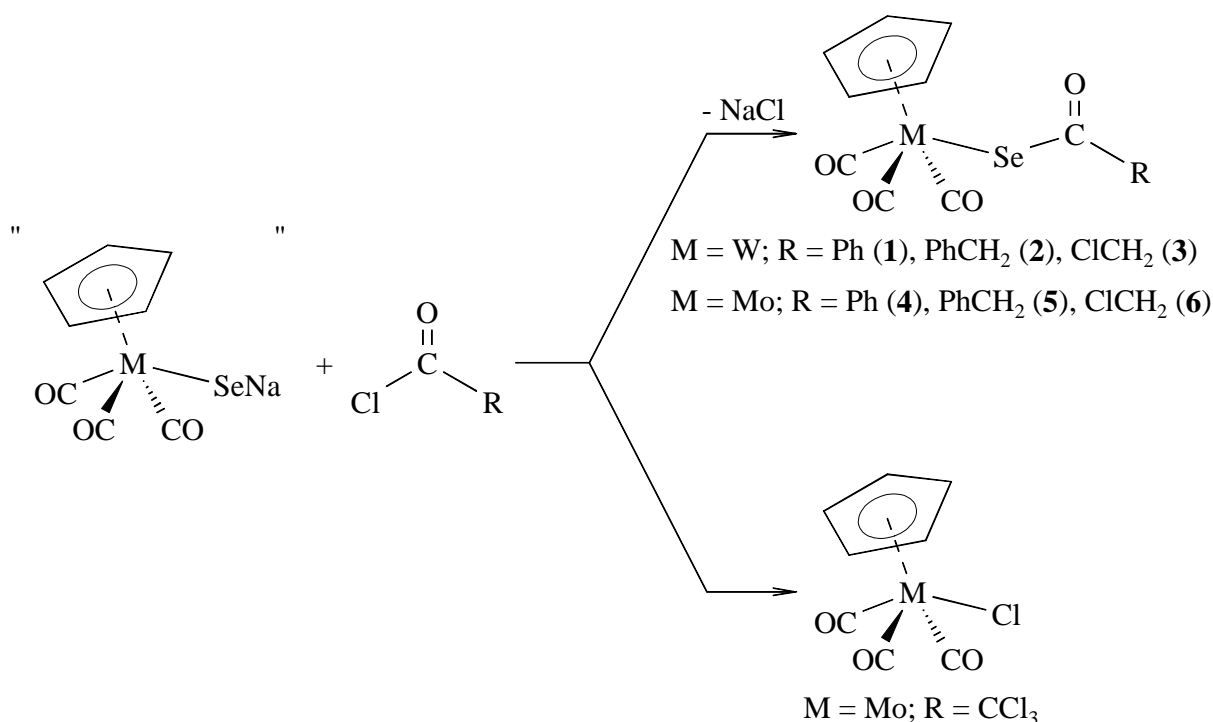


Abb. 4.5: Reaktion von " $\text{Na[SecpM(CO)}_3\text{]}$ " ($\text{M} = \text{Mo, W}$) mit monofunktionalen Acylhalogeniden

Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Eliminierungsreaktion, deren primäre Triebkraft die Abspaltung des Natriumchlorids darstellt. Als Nebenprodukte treten bei allen Reaktionen mit dem Wolframselenolat das Oxidationsprodukt des Selenolats $[\text{cpW(CO)}_3\text{Se}]_2$ und das des Metallats $[\text{cpW(CO)}_3]_2$ in geringen Mengen auf. Bei den Umsetzungen mit dem Molybdänselenolat fallen als Nebenprodukt geringe Mengen $[\text{cpMo(CO)}_3\text{Cl}]$ sowie $[\text{cpMo(CO)}_3]_2$ an. Mehrfachsubstitutionen bei der Chloressigsäure oder einfache Substitution am α -Kohlenstoff des Säurechlorids werden nicht beobachtet. Die Bildung von $[\text{cpMo(CO)}_3\text{Cl}]$ bei der Reaktion von " $\text{Na[SecpMo(CO)}_3\text{]}$ " mit Trichloressigsäurechlorid könnte nach dem selben Mechanismus verlaufen, der für die Umsetzung mit polyfluorierten Halogenalkanen postuliert wird. Bedingung dafür wäre, daß das α -Kohlenstoffatom elektrophiler als das Acylkohlenstoffatom wäre und somit der nukleophile Angriff durch das Selenolat am α -Kohlenstoffatom erfolgte.

Die Umsetzungen von " $\text{Na[SecpW(CO)}_3\text{]}$ " mit den bifunktionellen Säurechloriden liefern nicht die entsprechenden Selenolato-Komplexe (Abb. 4.6). Im Fall des Di(4-chlorcarbonylbenzolsulfonyl)methylamins tritt nach Zugabe des Halogenids spontan eine Zersetzung sowohl des Selenolats als auch der organischen Komponente ein. So können lediglich Spuren der sonst auftretenden metallorganischen Nebenprodukte nachgewiesen werden. Das Acylhalogenid zersetzt sich unter Freisetzung von SO_2 ; der Mechanismus ist jedoch nicht geklärt. Bei den Reaktionen von " $\text{Na[SecpW(CO)}_3\text{]}$ " mit Phthaloylchlorid bzw.

Terephthaloylchlorid scheint es zunächst zu einer Bildung der Selenolato-Komplexe zu kommen, die sich dann im Zuge der Aufarbeitung unter Bildung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ zersetzen. Gestützt wird diese Annahme von der spontanen Verfärbung der Reaktionslösung bei Zugabe des Säurehalogenids von rotbraun zu grün-gelb und dem Auftreten gelber Fraktionen bei der Untersuchung der Reaktionslösung mittels Dünnschichtchromatographie. Dies entspricht exakt dem Verlauf der Reaktionen mit den monofunktionalen Acylhalogeniden. Auf Grund der eingeschränkten analytischen Untersuchungsmöglichkeiten für diese Verbindungsklasse in der Reaktionslösung kann ein eindeutiger Beweis für das intermediäre Auftreten der Selenolato-Komplexe jedoch nicht erbracht werden.

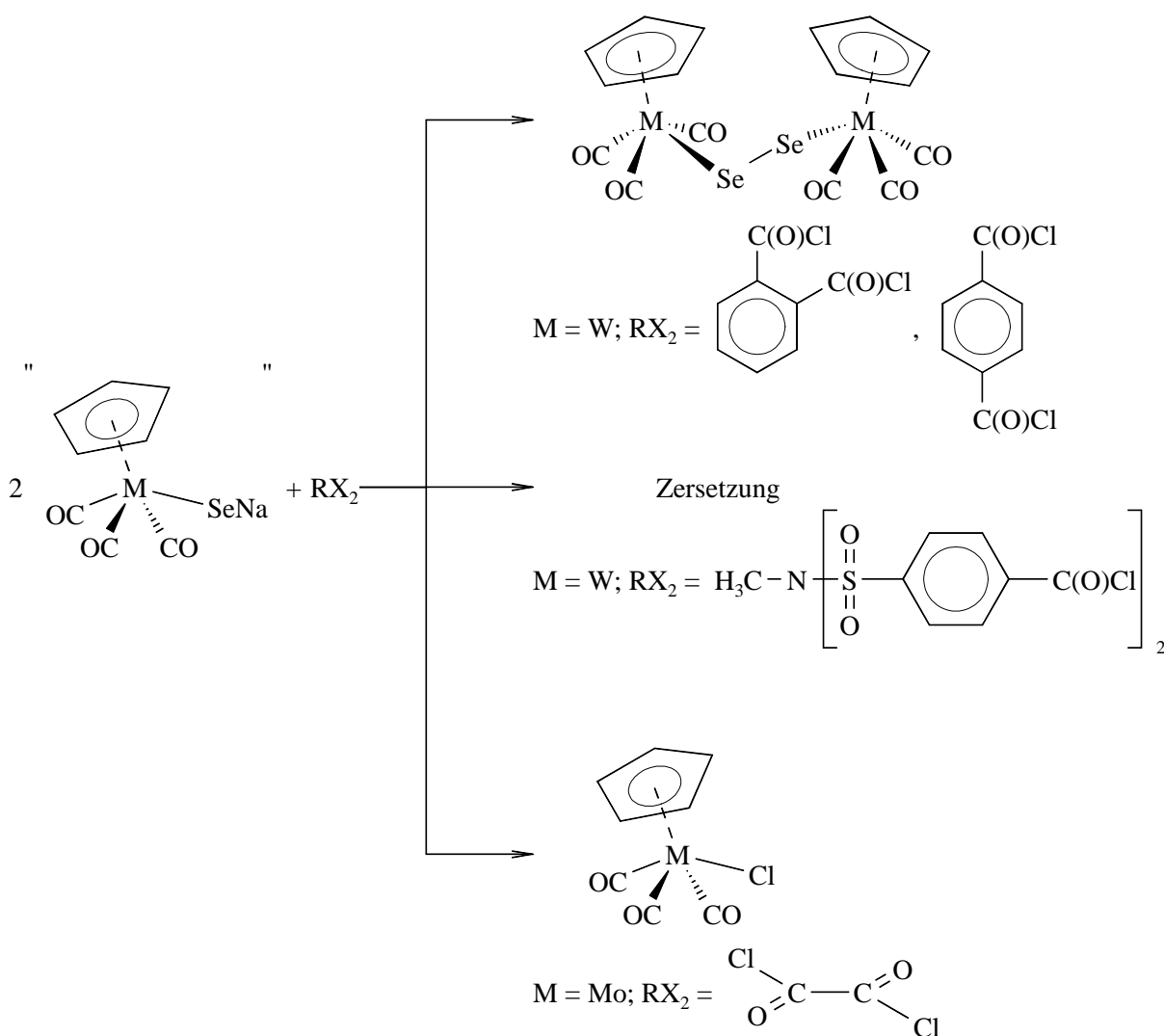


Abb. 4.6: Isolierte Produkte bei der Umsetzung von "Na[SecpM(CO)₃]" (M = Mo, W) mit bifunktionalen Säurechloriden

Bei der Reaktion von "Na[SecpMo(CO)₃]" mit Oxalylchlorid kommt es ebenfalls nicht zur Bildung des zweikernigen Selenolato-Komplexes (Abb. 4.6). Unmittelbar nach Zugabe des Acylhalogenids setzt eine leichte Gasentwicklung ein, wobei die Farbe der Reaktionslösung

konstant rotbraun bleibt. Neben einer geringen Menge $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$ kann als Hauptprodukt $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ isoliert werden; selenhaltige Verbindungen werden nicht nachgewiesen.

Die gebildeten Acylselenolato- oder Monoselenocarboxylato-Komplexe (**1** – **6**) sind von gelber bis roter Farbe und mit Ausnahme der beiden Chloracetylselenolato-Komplexe, die sich innerhalb weniger Tage zersetzen, unter Schutzgas mehrere Monate stabil.

In der Literatur sind bislang nur wenige Acylselenolato-Übergangsmetall-Komplexe beschrieben. Der Hauptgrund dafür liegt in der Schwierigkeit begründet, daß die für die meisten Synthesewege zu Selenolatkomplexen benötigten Acyldiselenide nur schwer zugänglich sind. Das gleiche gilt für die korrespondierenden Alkalimetall-Acylselenolate, die einerseits gegenüber Oxidation, bei der sie unter Selenabscheidung zum entsprechenden Carboxylat reagieren, extrem empfindlich und andererseits nur äußerst schlecht zu reinigen sind. Dennoch gelang es *Kato et al.* in den letzten Jahren, auf verschiedenen Wegen, eine Reihe von Acylselenolaten mit unterschiedlichen Alkalimetallen darzustellen.^[094-097] Ausgehend von diesen Verbindungen bzw. von aus ihnen hergestellten O-Triorganosilyl-Selenocarboxylaten^[098] und Dichlorobistriorganylphosphino-Komplexen von Nickel, Palladium und Platin gelingt dann leicht durch Salzeliminierung die Synthese der entsprechenden Acylselenolatokomplexe (Abb. 4.7).^[099]

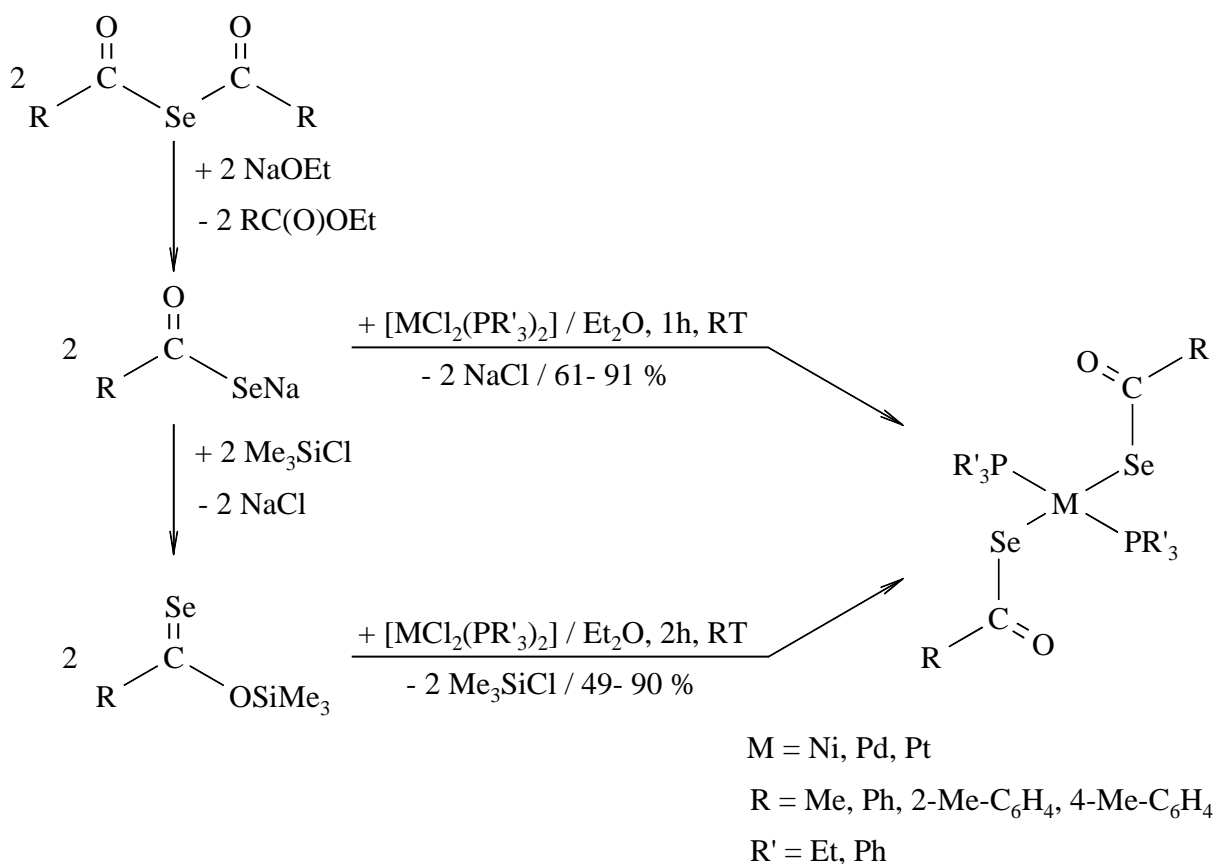


Abb. 4.7: Darstellung von Acylselenolatokomplexen nach *Kato et al.*^[099]

Neben einigen Bis[(μ -acylselenolato)-tetracarbonylmangan(I)]-Komplexen, die ebenfalls ausgehend von metallorganischen Selenolaten synthetisiert wurden^[047] (s. Kap. 5), gibt es mit $(\eta^5\text{-}^t\text{Bu-C}_5\text{H}_4)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{SeC}(\text{O})\text{R}$ ($\text{R} = 3,5\text{-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3$, $4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$) lediglich noch drei Vertreter dieser Verbindungsklasse. Die Synthese erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden Säurechloride mit $(\mu\text{-Se}_5)[(\eta^5\text{-}^t\text{Bu-C}_5\text{H}_4)\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ bei Raumtemperatur.^[100] Nachteil dieser Synthese sind die geringen Ausbeuten bei der Synthese des Selenido-Eduktes (Abb. 4.8).

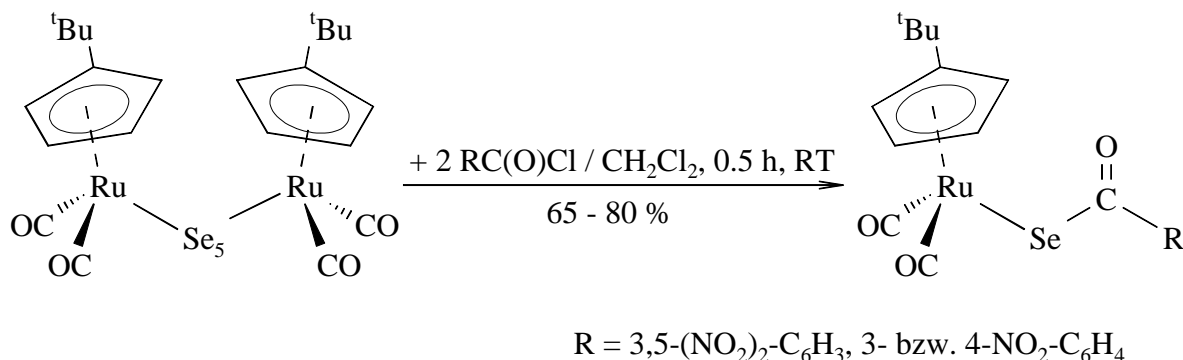


Abb. 4.8: Darstellung von Acylselenolatokomplexen nach *Jibril et al.*^[100]

Chloroformiate

Die Verbindungsklasse der Chloroformiate ist ähnlich wie die einfachen Carbonsäurechloride für die nukleophile Substitution aktiviert, da sie im Normalfall ebenfalls stark elektrophile Reagenzien darstellen. Auch hier verlaufen die Reaktionen mit Nukleophilen in der Regel nach dem nukleophilen Additions-Eliminierungs-Mechanismus, wobei das Chlorid als im Vergleich zum Alkoholat bessere Abgangsgruppe austritt. Die durchgeführten Umsetzungen erfolgen sowohl mit " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " als auch mit " $\text{Na}[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$ " mit einem Überschuß an Chloroformiat (Methylchloroformiat, ^{sec}Butylchloroformiat, 2-Chlorethylchloroformiat und Phenylchloroformiat).

Bei sämtlichen Umsetzungen können die korrespondierenden Selenolato-Komplexe (**7** - **14**) isoliert werden (Abb. 4.9). Die Eliminierungsreaktionen verlaufen unter Natriumchlorid-Abspaltung innerhalb kurzer Zeit und in moderaten Ausbeuten. Als Nebenprodukte treten dabei geringe Mengen an $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{Cl}]$, sowie der Oxidationsprodukte der Metallate $[\text{cpM}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und des Wolframselenolats $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ auf. Im Fall der Reaktionen mit 2-Chlorethylchloroformiat werden keine Komplexverbindungen, bei denen Substitution am aliphatischen Kohlenstoff stattgefunden hat, beobachtet.

Die unter Schutzgas mehrere Monate stabilen Selenolato- oder Monoselenocarbonato-Komplexe (**7** – **14**) sind von gelber bis roter Farbe und zersetzen sich auch an der Luft nur sehr langsam.

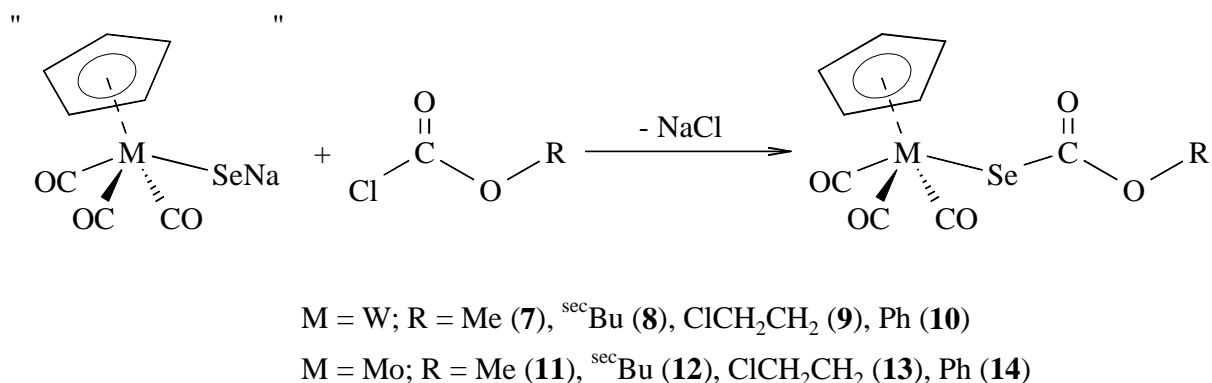


Abb. 4.9: Reaktion von "Na[SecpM(CO)₃]" (M = Mo, W) mit Chloroformiaten

Aus der Klasse der O-Organylselenocarbonato-*Se*-Komplexe sind in der Literatur erst zwei Vertreter beschrieben. Diese Bis[(μ-organylselenocarbonato-*Se*)-]tetracarbonylmangan(I)-Komplexe wurden ebenfalls von einem metallorganischen Selenolat ausgehend dargestellt.^[047] Die für alternative Synthesewege notwendigen O-Organylselenocarbonate sind bislang lediglich als Zwischenprodukte bei der durch Selen katalysierten Darstellung von S-Alkyl-O-alkyl-thiocarbonaten postuliert worden (Abb. 4.10).^[101, 102] Die isolierten Salze bzw. die entsprechenden Mono- oder Diselenide sind nicht bekannt.

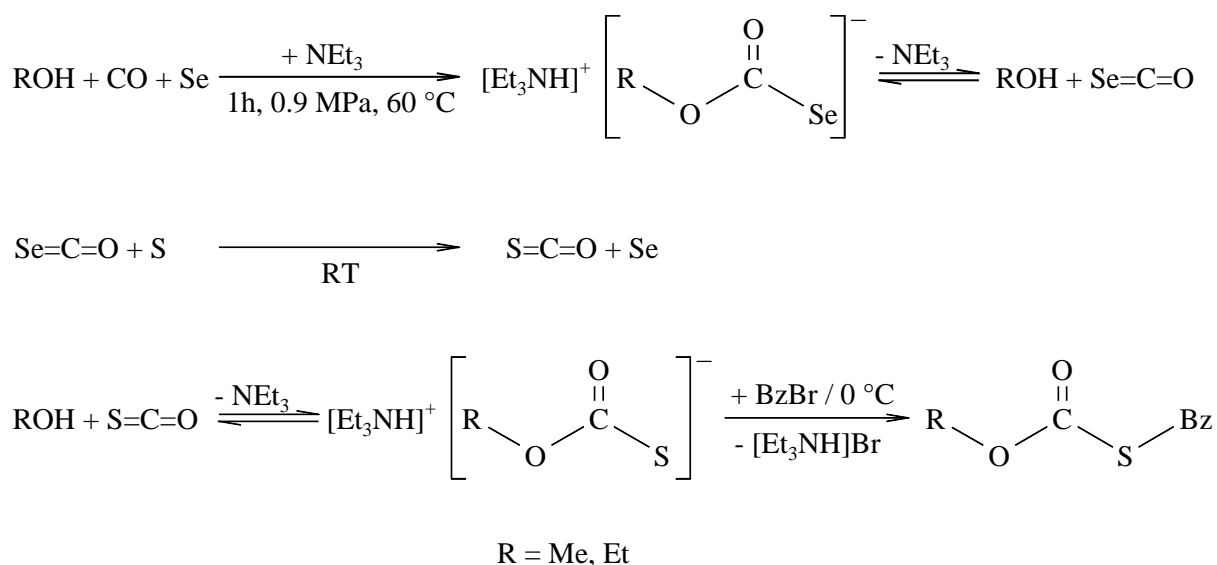


Abb. 4.10: Möglicher Reaktionsverlauf bei der durch Selen katalysierten Darstellung von S-Alkyl-O-alkyl-thiocarbonaten nach *Mizuno* und *Sonada*^[102]

Benzyliche Halogenverbindungen

Benzyliche Halogenverbindungen sind, wie bereits besprochen, für nukleophile Substitutionen deutlich aktiviert. Die Umsetzung von "Na[SecpM(CO)₃]" mit 1,2-Dibrom-

1,2-diphenylethan ($M = W$) erfolgt stöchiometrisch, 9-Chlormethyl-anthracen ($M = Mo, W$) wird dagegen im Überschuß eingesetzt.

Bei der Umsetzung von $Na[SecpW(CO)_3]$ mit 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan wird die Reaktion entweder nach 30 Minuten oder nach zwei Stunden abgebrochen. Nach einer anfänglichen roten Färbung der Reaktionslösung schlägt diese Farbe entweder im weiteren Reaktionsverlauf oder im Zuge der Aufarbeitung nach grün um. Als Produkte können das Oxidationsprodukt $[cpW(CO)_3Se]_2$ sowie trans-Stilben nachgewiesen werden. Der Reaktionsverlauf und die entstandenen Produkte legen einen Reaktionsverlauf nahe, der für die Umsetzung von 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan mit $KSeCN$ in DMF beschrieben wird und bei dem in nahezu quantitativer Ausbeute trans-Stilben gebildet wird^[103]: Nach Bildung einer Kohlenstoff-Selen-Bindung zu Beginn der Reaktion werden die beiden $[SecpW(CO)_3]$ -Gruppen unter Bildung des Diselenids eliminiert und das im Vergleich zum cis-Isomer wesentlich stabilere trans-Stilben gebildet (Abb.4.11).

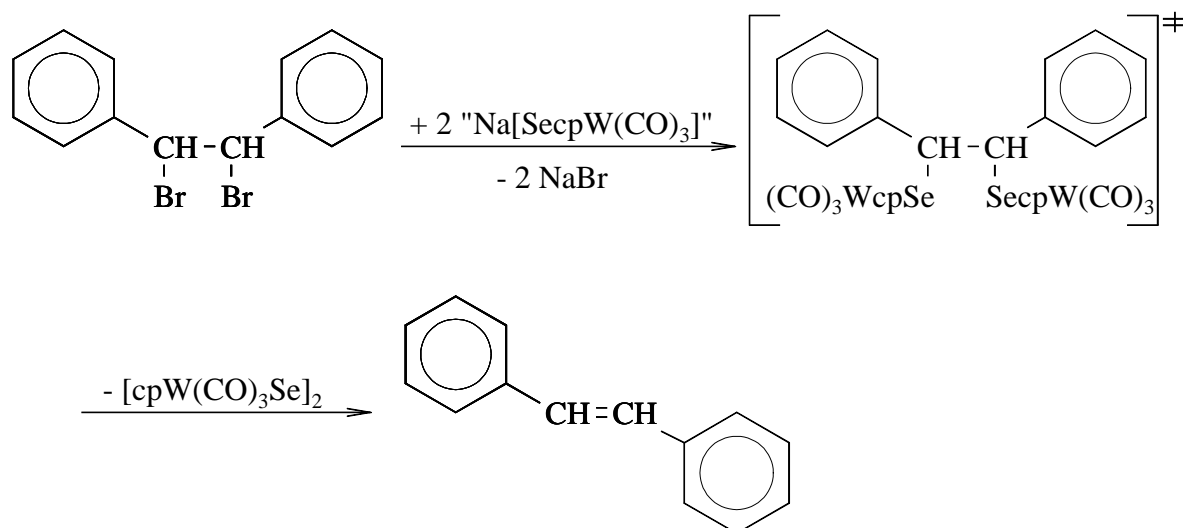


Abb. 4.11: Umsetzung von $Na[SecpW(CO)_3]$ mit 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan

Die Umsetzungen mit 9-Chlormethyl-anthracen zeigen unmittelbar nach Zugabe des Halogenids eine Farbänderung der Reaktionslösung von rotbraun zu leuchtend rot, wobei sich gleichzeitig ein hell roter Niederschlag, der zum Teil aus nicht gelöstem 9-Chlormethyl-anthracen besteht, bildet. Da sowohl der Überschuß an 9-Chlormethyl-anthracen als auch das rot gefärbte Reaktionsprodukt in allen gängigen Lösungsmitteln schlechte Lösungseigenschaften aufweisen, gelingt eine Reinigung des Produktgemisches weder durch Umkristallisieren noch durch chromatographische Methoden. 1H -NMR- und massenspektroskopische Untersuchungen des Produktgemisches zeigen die für den Komplex zu erwartenden Signale. Sie liefern aber auf Grund der Verunreinigungen keinen eindeutigen Beweis für die Bildung der entsprechenden Selenolato-Komplexe.

Ungesättigte aliphatische Halogenverbindungen

Im Gegensatz zu allylischen Halogenverbindungen, die im Vergleich zu gesättigten Kohlenwasserstoffen in Bezug auf nukleophile Substitutionen deutlich reaktiver sind, zeigen vinyllische Halogenide sowohl bei S_N1 - als auch bei S_N2 -Reaktionen nur geringe Reaktivität. Dies wird einerseits durch die stark elektronenziehende Wirkung von sp^2 - und sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen und andererseits durch die erschwerte Ausbildung von Übergangs- und Zwischenzuständen mit partiellen positiven Ladungen am Kohlenstoff erklärt. So bedarf es relativ drastischer Methoden, um vinyllische Halogenide mit Selenolaten zur Reaktion zu bringen (siehe Kapitel 4.1). In deutlichem Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse, die im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen erhalten werden: Bei den Umsetzungen von 1-Chlor-2-methyl-1-propen mit "Na[SecpM(CO)₃]" (M = Mo, W), die unter Lichtausschluß ausgeführt werden, um photochemische Neben- oder Folgereaktionen zu vermeiden, kommt es bereits bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit zu einer vollständigen Umsetzung der metallorganischen Selenolate, bei der sie unter Abscheidung unlöslicher Niederschläge zersetzt werden. Die einzigen in Spuren nachgewiesenen metallorganischen Produkte sind die Oxidationsprodukte des Wolframselenolats $[cpW(CO)_3Se]_2$ und der beiden Metallate $[cpW(CO)_3]_2$ bzw. $[cpMo(CO)_3]_2$.

Einfache allylische Halogenverbindungen (Allylchlorid und β -Methallylchlorid) reagieren dagegen sowohl mit "Li[SecpMo(CO)₃]" als auch mit "Li[SecpW(CO)₃]" zu den entsprechenden Selenolato-Komplexen.^[091] Es soll im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden, ob dies auch für komplexere und für bifunktionelle Allylverbindungen gilt. Zu diesem Zweck werden die beiden metallorganischen Natriumselenolate mit einem Überschuß 1-Chlor-3-methyl-2-buten bzw. mit einer stöchiometrischen Menge verschiedener 1,4-Dihalogen-2-butene (Halogen = Brom: nur trans; Halogen = Chlor: cis und trans) versetzt. Die Reaktionsdurchführung erfolgt wie bei der Vinylverbindung unter Lichtausschluß.

Die Umsetzungen mit 1-Chlor-3-methyl-2-buten liefern wie bei den einfacheren Allylverbindungen die entsprechenden Selenolatokomplexe $[cpM(CO)_3SeCH_2CHC=CHMe_2]$ (M = Mo (**15**), W (**16**)) in moderaten Ausbeuten (Abb. 4.12).

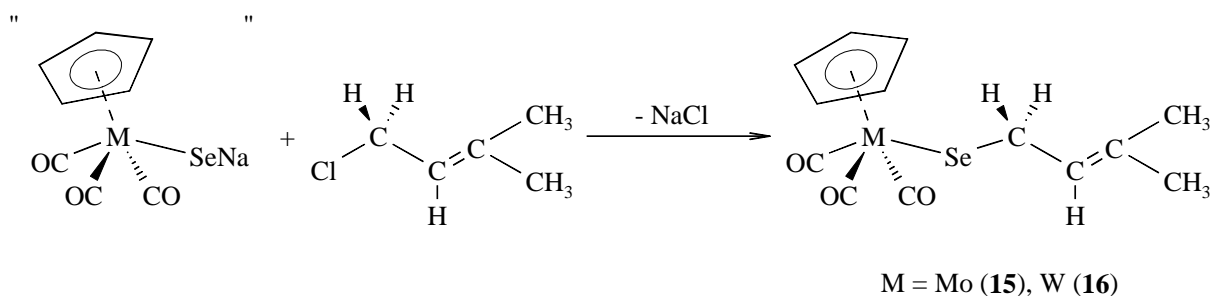


Abb. 4.12: Reaktion von "Na[SecpM(CO)₃]" (M = Mo, W) mit 1-Chlor-3-methyl-2-buten

Die Komplexe sind von roter Farbe, an der Luft einige Tage, unter Schutzgas mehrere Monate stabil und zeigen unter normaler Lichteinwirkung im Gegensatz zum Methallylselenolato-Komplex von Molybdän keine Dimerisierung unter Carbonylabspaltung.

Werden dagegen die bifunktionalen Allylverbindungen mit den Selenolaten zur Reaktion gebracht, bilden sich die Bis-selenolato-Komplexe nicht (Abb. 4.13). Statt dessen kommt es bei der Reaktion mit trans-1,4-Dibrom-2-buten in moderaten Ausbeuten (> 50 %) zur Bildung von $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{Br}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Die Bildung der Komplex-Bromide könnte dabei wiederum über einen viergliedrigen Ring im Übergangszustand der nukleophilen Substitution verlaufen, wie er bereits für die Umsetzungen mit polyfluorierten Halogenalkanen postuliert wird. Die dabei entstehenden allylischen Selenverbindungen können nicht nachgewiesen werden; diese sollten jedoch relativ flüchtig sein, was den ausnehmend unangenehmen Geruch sowohl der Reaktionslösung als auch sämtlicher im Zuge der Aufarbeitung verwendeten Lösungsmittel erklärte.

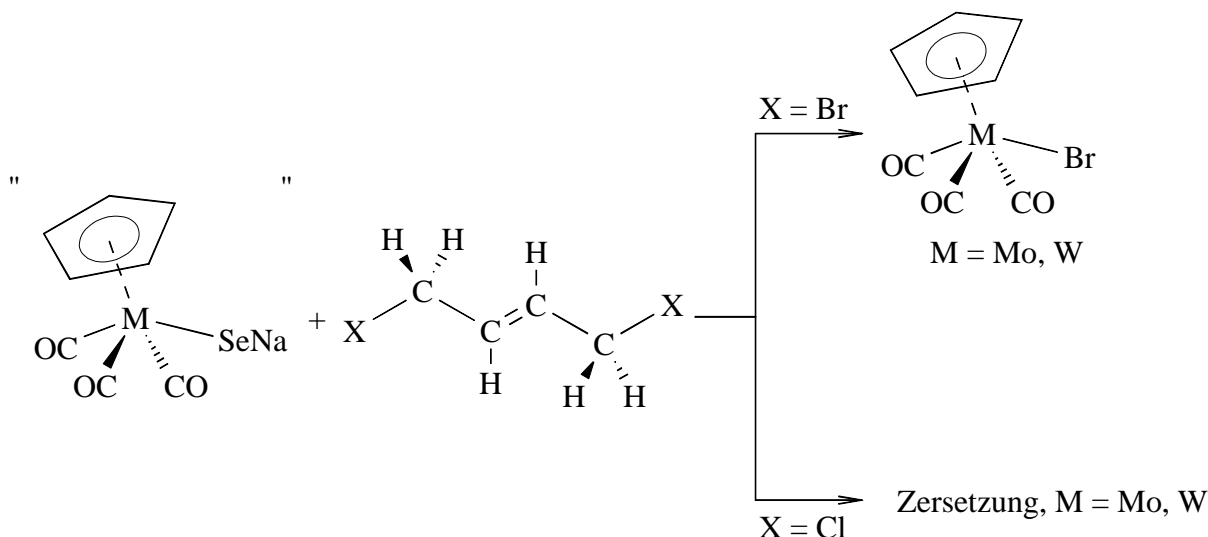


Abb. 4.13: Reaktion von $[\text{Na}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit 1,4-Dihalogen-2-butenen (dargestellt ist nur die trans-Form der Allylverbindung)

Nicht beobachtet wird dagegen eine oxidative Wirkung wie bei Allylbromid, bei dessen Umsetzung mit $[\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]]$ das Oxidationsprodukt $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ gebildet wird.^[091] Die versuchte Darstellung der Komplexe unter Verwendung der cis- bzw. trans-Chlorverbindung führt jeweils zur vollständigen Zersetzung des Selenolats (Edukt: $[\text{Na}[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]]$) oder liefert neben großen Mengen unlöslicher Bestandteile nur einen geringen Anteil $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ (Edukt: $[\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]]$). Letztere Beobachtung dürfte dabei eher auf die Aufarbeitung, bei der nicht umgesetztes $[\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]]$ durch das Kieselgel oxidiert wird, als auf etwaige oxidative Eigenschaften der organischen Verbindung zurückzuführen sein.

Aus der Gruppe der allylischen Selenolato-Komplexe sind bisher nur die in der Einleitung zu diesem Kapitel genannten Komplexe beschrieben. Die Darstellung erfolgte auf nahezu identischem Weg, wie bei den beiden hier beschriebenen neuen Verbindungen, also ebenfalls von den metallorganischen Selenolaten ausgehend. Alternative Zugänge zu dieser Verbindungsklasse unterliegen den Schwierigkeiten, die sich aus der Synthese der allylischen Selenolate bzw. der korrespondierenden Diselenide ergeben. So beschränkte sich die Möglichkeit diese Verbindungen zu synthetisieren lange Zeit auf relativ komplexe Allylverbindungen wie z.B. Digeranyldiselenid.^[104] In den letzten Jahren gelang es *Deryagina et al.* jedoch, einen Syntheseweg für Kaliumallylselenolat, Diallylselenid^[105] und Diallyldiselenid^[106] zu etablieren. Ausgehend vom System Selen/Hydrazin-Kaliumhydroxid in Wasser wird dabei zunächst Kaliumselenid hergestellt, das dann mit Allylhalogenid zur Reaktion gebracht wird. Dabei bildet sich zunächst das Selenolat, das dann mit überschüssigem Allylhalogenid zum Diallylselenid weiter reagiert (Abb. 4.14). Als Neben- bzw. als Hauptprodukt tritt, abhängig vom verwendeten Allylhalogenid, durch Hydrierung des Selenolats mittels überschüssigen Hydrazins, Allylpropylselenid auf.^[107] Folgereaktionen zur Darstellung von Übergangsmetall-Komplexverbindungen wurden bislang jedoch nicht durchgeführt.

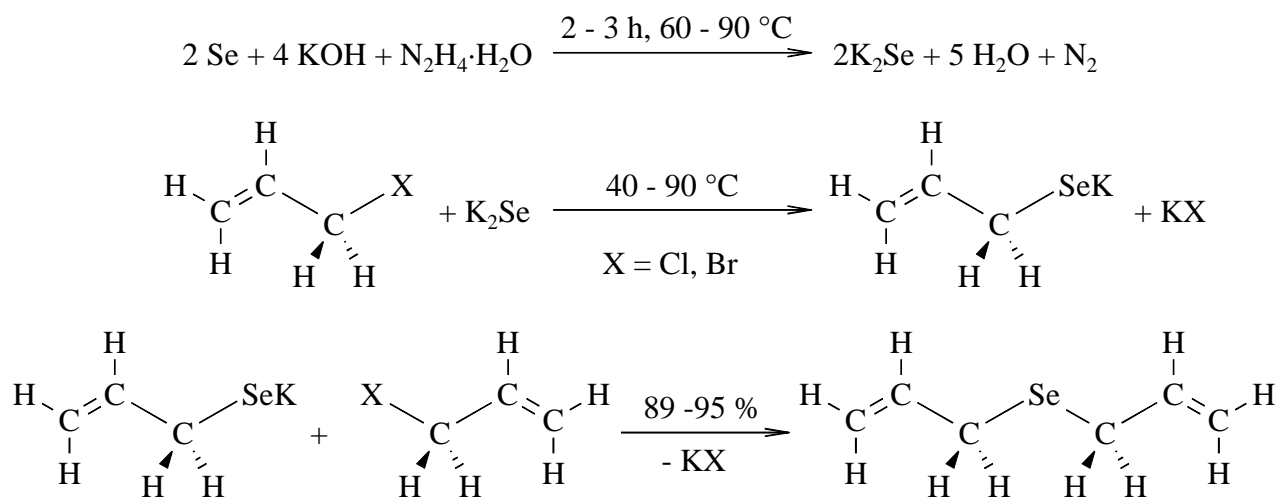


Abb. 4.14: Darstellung von Kaliumallylselenolat und Diallylselenid nach *Deryagina et al.*^[105]

Weitere organische Halogenide

Obwohl das potentielle Reaktionszentrum von halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen durch das Halogenatom positiviert ist, sind diese Verbindungen gegenüber nukleophiler Substitution in der Regel relativ inert. Auf Grund der sp²-Hybridisierung des Kohlenstoffs und des +M-Effekts ist die Kohlenstoff-Halogen-Bindung deutlich stärker und kürzer als in Alkylhalogenverbindungen. Durch Nitro-Substituenten in *ortho*- oder *para*-Position des Aromaten läßt sich diese Bindung jedoch deutlich für eine

nukleophile Substitution, die am Aromaten nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus verläuft, aktivieren. Ebenfalls aktivierend wirkt eine ausgeprägte Nukleophilie des angreifenden Substrats, das durch den Elektronendruck die Reaktion erleichtert. Die Umsetzung eines Überschusses von p-Nitrobrombenzol mit $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ zeigt bei Raumtemperatur auch nach 16 Stunden keinerlei Umsatz. Wird die Reaktionstemperatur auf 50 °C erhöht, kommt es zur vollständigen Zersetzung der metallorganischen Komponente innerhalb einer halben Stunde. Zur Erhöhung der Nukleophilie des angreifenden Substrats wird die Reaktion mit $\text{K}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ unter Verwendung eines geringen Überschusses 18-Krone-6 als Katalysator wiederholt. Trotz der theoretisch erhöhten Reaktivität des Selenolats wird das gleiche Ergebnis erhalten, so daß geschlossen werden kann, daß es für nukleophile Substitutionen an Aromaten mit $\text{M}'[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{K}$) einer deutlich höheren Aktivierungsenergie und somit höherer Temperaturen bedarf.

Heterozyklen mit Elektronendonatoratomen in α -Position zum halogenierten Kohlenstoff wie z. B. Thiazolidine reagieren glatt mit $\text{Li}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) unter Bildung der entsprechenden Selenolato-Komplexe (siehe Kapitel 4.1). Ist das Halogenatom dagegen an einer Methylenseitenkette gebunden, tritt dieser Effekt nicht auf, die Reaktivität entspricht der von Alkylhalogeniden. Dementsprechend kann bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ mit einem Überschuß Tetrahydrofurfurylchlorid keine Umsetzung beobachtet werden. Unter Erwärmung kommt es zur Zersetzung der metallorganischen Komponente; es können nur geringe Mengen der Oxidationsprodukte des Metallats ($[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$) und des Selenolats ($[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$) isoliert werden. Ist der Heterozyklus dagegen von aromatischer Struktur, sollte die Aktivierung des halogenierten Kohlenstoffatoms in der Methylenseitenkette mit der von benzyllischen Systemen vergleichbar sein. Bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ mit einer stöchiometrischen Menge 2,3-Bis-(Brommethyl)-chinoxalin tritt im Verlauf der Reaktion eine intensive rote Färbung der Reaktionslösung ein; nach 16 Stunden sind nur noch Spuren metallorganischen Edukts, bzw. von dessen Oxidationsprodukt nachweisbar. Das entstandene Produktgemisch läßt sich jedoch weder durch Umkristallisieren noch durch mehrfache säulenchromatographische Aufarbeitung vollständig reinigen. Analytische Untersuchungen des Produktgemisches deuten jedoch darauf hin, daß sich der entsprechende zweikernige Selenolato-Komplex, möglicherweise neben dem Monosubstitutionsprodukt, gebildet hat.

Halogenacetonitrilverbindungen sind für nukleophile Substitutionsreaktionen im besonderen Maße aktiviert. Sie reagieren im Normalfall nach einem $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus, wobei im Übergangszustand der Reaktion die negative Ladung vollständig delokalisiert ist. Diese Stabilisierung beruht auf einer Überlappung der π -Orbitale mit den sich im Übergangszustand der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion entwickelnden quasi-p-Orbitalen. Ihre Reaktivität ist dabei deutlich höher als die von Allylchlorid, was z.B. in der um etwa Faktor 30 höheren relativen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Kaliumiodid in Aceton zum Ausdruck

kommt.^[130] Bei der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit einem Überschuß Bromacetonitril bei Raumtemperatur kommt es spontan zu einer stark exothermen Reaktion, die nach ca. 30 Minuten abgeschlossen ist. Nach der Aufarbeitung des Ansatzes kann weder das normale Substitutionsprodukt noch das als alternatives Produkt einer Umsetzung eines Halogenacetonitrils mit einem Nukleophil in Frage kommende Imidat nachgewiesen werden. Etwa 20 % der eingesetzten metallorganischen Komponente können in Form der Oxidationsprodukte [cpW(CO)₃]₂ (Metallat) und [cpW(CO)₃Se]₂ (Selenolat) isoliert werden. Erfolgt die Reaktionsführung bei –50 °C verläuft die Reaktion langsamer, jedoch mit dem gleichen Ergebnis.

Halogenierte Aminosäurederivate

Die Reaktivität halogener Aminosäurederivate gegenüber Umsetzungen mit Nukleophilen hängt von der Position des Halogenatoms innerhalb der Aminosäure ab. Ist ein Halogenatom direkt an das Brücken-Kohlenstoffatom zwischen den beiden charakteristischen funktionalen Gruppen gebunden, so ist die Reaktivität extrem hoch. So wird z.B. 2-Brom-2-(^{tert}butoxycarbonylamino)essigsäure-ethylester leicht hydrolysiert und reagiert mit Nukleophilen bereits bei Raumtemperatur in einer exothermen Reaktion.^[108] Ist das Halogenatom dagegen in der Seitenkette gebunden, so wird die Reaktivität durch deren Eigenschaften bestimmt.

"Na[SecpM(CO)₃]" (M = Mo, W) wird bei –70 °C mit 2-Brom-2-(^{tert}butoxycarbonylamino)essigsäure-ethylester umgesetzt. Kurz nach der Zugabe des Bromids zur gekühlten Lösung des Selenolats beginnt sich die Reaktionslösung dunkelrot zu färben. Wird die Reaktionslösung nach einer Stunde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, ändert sich die Farbe der Lösung, beginnend bei ca. –40 °C, von rot zu braun (M = Mo) bzw. über braun zu grün (M = W). Säulenchromatographische Aufarbeitung der Reaktionsansätze liefert bei der Umsetzung des Wolframselenolats als Hauptprodukt [cpW(CO)₃Se]₂ und bei der Umsetzung mit dem Molybdänselenolat keine identifizierten metallorganischen Produkte (Abb. 4.15). Der Reaktionsverlauf legt die Vermutung nahe, daß sich die entsprechenden Selenolato-Komplexe zunächst bilden, dann jedoch bei steigender Temperatur zerfallen. Dies könnte auf eine wie die Kohlenstoff-Brom-Bindung in der Ausgangsverbindung sehr schwache Selen-Kohlenstoff-Bindung im gebildeten Komplex zurückzuführen sein. Die Zersetzung des Selenolato-Komplexes bei Temperaturen über –40 °C könnte als Eliminierung unter Abspaltung einer Didehydroamino-säure, vergleichbar der Zersetzung des Selenolato-Komplexes bei der Umsetzung mit 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (s. o.), ablaufen (vgl. Kap. 4.6). Ein direkter Nachweis der Komplex-Verbindungen kann jedoch auf Grund ihrer Instabilität nicht erbracht werden.

Die meisten natürlichen Aminosäuren weisen in der Seitenkette neben einer etwaigen weiteren funktionellen Gruppe lediglich einen Alkylrest auf, und somit sollten die

entsprechenden Halogenide in der Regel erst bei höheren Temperaturen mit Nukleophilen reagieren. Daher sollten die metallorganischen Selenolate noch mit doppelt geschütztem Phenylalanin, das an der Methylengruppe bromiert ist und somit bezüglich der Reaktivität benzyllischen Systemen entsprechen sollte, umgesetzt werden. Dies scheitert jedoch an der Darstellung der bromierten Verbindung (siehe Kap. 4.6).

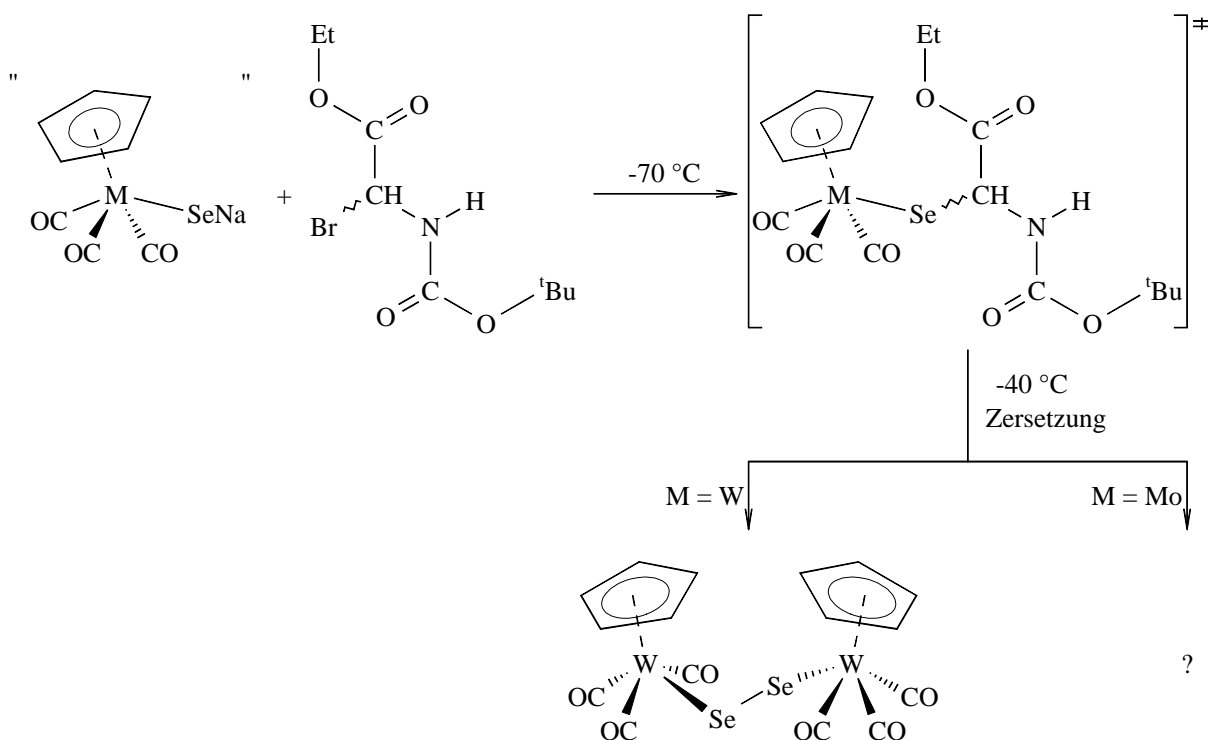


Abb. 4.15: Umsetzung von "Na[SecpM(CO)₃]" (M = Mo, W) mit 2-Brom-2-(^{tert}butoxycarbonyl-amino)essigsäure-ethylester

4.2.2 Lactone

Ester-Spaltungsreaktionen nach einem S_N2-Mechanismus werden häufig mit Nukleophilen wie Aminen, Cyaniden oder Alkoholaten durchgeführt, sind dabei aber oft auf Methylester beschränkt.^[109] Wird dagegen Phenylselenolat als Nukleophil verwendet, gelingt die Reaktion auch mit sterisch gehinderten Estern und Lactonen. So wurde die Esterspaltung mit Phenylselenolat bei der Synthese einer Reihe von Naturstoffen angewandt.^[110] Zur Untersuchung der Reaktivität der metallorganischen Selenolate wird "Na[SecpW(CO)₃]" mit 18-Krone-6 versetzt, um die Nukleophilie zu steigern. Im Anschluß erfolgt die Zugabe einer stöchiometrischen Menge des jeweiligen Lactons (γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton). Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wird der Reaktionsansatz mit einer ebenfalls stöchiometrischen Menge eines Salzes mit einem großen Kation zur Kristallisation versetzt. Die anschließende Kristallisation bei niedriger Temperatur liefert jedoch weder die freie Carbonsäure noch die entsprechenden Salze. Statt dessen wird das Oxidationsprodukt des

Selenolats $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ in moderaten Ausbeuten nachgewiesen (Abb. 4.16). Da Lactone im allgemeinen nicht als Oxidationsmittel gelten und eine Reduktion der Verbindungen unwahrscheinlich erscheint, liegt die Annahme nahe, daß das Selenolat den Ester nicht spaltet und die Oxidation erst im Zuge der Aufarbeitung eintritt. Dies könnte z. B. durch Sauerstoffeintrag im Zuge der Zugabe des Salzes erfolgen. Vergleichbare Ergebnisse wurden bei den Versuchen erhalten, das metallorganische Selenolat über Kristallisation mit großen Kationen zu isolieren.^[052]

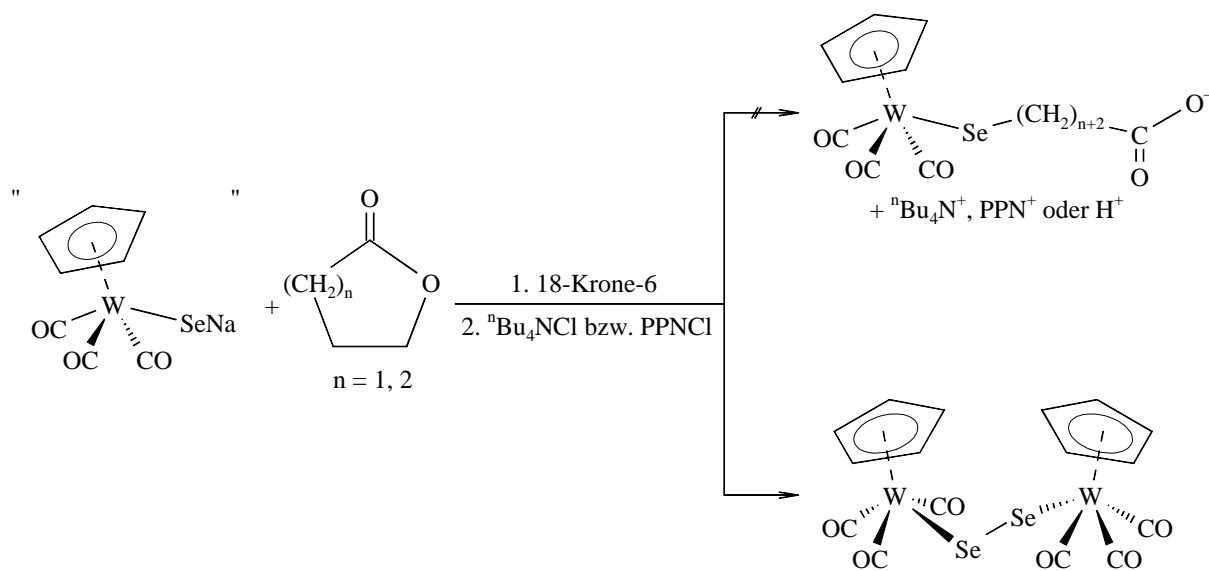


Abb. 4.16: Umsetzung von $[\text{Na}[\text{SeW}(\text{CO})_3]]$ mit Lactonen

4.2.3 Zusammenfassung

Organische Alkalimetallselenolate und Selenole reagieren mit einem breiten Spektrum an organischen Elektrophilen und bieten damit Zugang zu einer Vielzahl selenorganischer Verbindungen, die in Folgereaktionen in auf anderen Wegen nur schwer zugängliche Produkte umgewandelt werden können. Bei Umsetzungen, deren Ziel nicht die Selenverbindungen, sondern ihre Folgeprodukte sind, bei denen also das intermediär gebundene Selenolat-Fragment wieder vollständig austritt, ist die Wahl des geeigneten Selenolats oder Selenols nur von dessen Eigenschaften und dessen Zugang abhängig. Die in der organischen Synthese mit Abstand am meisten genutzten nukleophilen Selenverbindungen sind Phenylselenol bzw. dessen Alkalimetallsalze. Grundlage für dessen vielseitige Anwendbarkeit ist, neben seiner inhärenten Reaktivität, die relativ große thermische Stabilität. So kann Natriumphenylselenolat noch in refluxierendem DMF ohne Zersetzung eingesetzt werden. Sind dagegen die selenhaltigen Verbindungen das Zielprodukt einer Reaktion, wird der Zugang zu ihnen durch die Verfügbarkeit der entsprechenden Selenole oder Selenolate eingeschränkt (s. o.). Dies gilt im besonderen Maße auch für Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen. Die metallorganischen Selenolate

"M'[SecpM(CO)₃]" (M' = Li, Na, K; M = Mo, W) sind für Reaktionen des ersten Typs kaum nutzbar. Obwohl die Synthese der metallorganischen Selenolate mit im Vergleich zu organischen Selenolaten geringem Aufwand erfolgt (s. Kap. 2), wird dieser Vorteil durch ihre relativ geringe Reaktivität, verbunden mit ihrer hohen thermischen Empfindlichkeit und durch die Tendenz zu Nebenreaktionen überkompensiert. So reagieren sie, in moderaten Ausbeuten, lediglich mit organischen Halogenverbindungen, die über ein deutlich für nukleophile Substitutionen aktiviertes reaktives Zentrum verfügen. Ist das Zentrum des nukleophilen Angriffs dagegen zu stark aktiviert (z. B. bei 2-Brom-2-(^{tert}butoxycarbonylamino)essigsäureethylester), stellt auch der bei der Umsetzung gebildete Selenolato-Komplex keine stabile Verbindung dar. Bei den Darstellungen der Selenolato-Komplexe kommt es häufig zu konkurrierenden Reaktionen, die zu Nebenprodukten führen. Dies sind neben unlöslichen Zersetzungsprodukten, die bei fast allen durchgeführten Reaktionen in unterschiedlichem Ausmaß auftreten, die zweikernigen Oxidationsprodukte beider Metallate und des Wolframselenolats ([cpM(CO)₃]₂ und [cpW(CO)₃Se]₂), sowie die Komplexhalogenide vom Typ [cpM(CO)₃X] (X = zu substituierendes Halogenatom des organischen Elektrophils). Das Isolieren dieser Verbindungen könnte z. T. auf nicht umgesetzte Edukte zurückzuführen sein (s. Kapitel 2). Da jedoch häufig die alternative, nicht als Edukt verwendete Verbindung ebenfalls nachgewiesen werden kann (z. B. [cpW(CO)₃]₂ bei Einsatz von [cpW(CO)₃Cl]) oder die Komplexbromide isoliert werden (bei Einsatz eines Organobromids als Elektrophil), die nicht als Standard-Ausgangsverbindung Verwendung finden, müssen diese Komplexe während der Reaktion gebildet werden. Die Entstehung der Oxidationsprodukte kann durch zwei verschiedene Erklärungsansätze begründet werden. Die erste Möglichkeit ist die Oxidation der Selenolate und der mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Metallate durch das Elektrophil; die zweite Möglichkeit besteht in der Oxidation durch Spuren eingetragenen Sauerstoffs, was bei der Empfindlichkeit der Verbindungen auch bei sorgfältiger Arbeitsweise unter Schlenktechnik nicht vollständig auszuschließen ist. Eine Oxidation im Zuge der Aufarbeitung kann zumindest bei den Reaktionen ausgeschlossen werden, bei denen der Selenolato-Komplex gebildet wird, da diese Reaktionen ihr Gleichgewicht zu nahezu 100 % auf Seiten der Komplexe und der in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslichen Alkalihalogenide haben sollten. Die Bildung der Komplex-halogenide könnte nach einem bei den Fluorhalogenalkanen beschriebenen Mechanismus erklärt werden, nach dem bei der Substitution nach einem S_N2-Mechanismus bzw. nach einem Additions-Eliminierungs-Mechanismus ein viergliedriger Übergangszustand unter Einschluß des Übergangsmetalls, des Selens, des Halogenatoms und des α-Kohlenstoffatoms gebildet wird. Je nach Bruch der Bindungen in diesem Vierring bildete sich dann der Selenolatokomplex oder das Komplexhalogenid. Die Ausbeuten bei Umsetzungen mit Säurechloriden und allylischen Halogenverbindungen sind für "Na[SecpW(CO)₃]" leicht bis deutlich besser als für das Molybdänselenolat; bei den Chloroformiaten sind die Ausbeuten für das jeweilige Chlorid in etwa gleich. Generell lassen sich große qualitative Unterschiede in der

Temperaturbeständigkeit, Handhabbarkeit und Reaktivität, abgesehen von der Tendenz das zweikernige Oxidationsprodukt zu bilden, zwischen den beiden Übergangsmetall-Selenolaten nicht feststellen. Ist die Reaktivität des organischen Elektrophils eingeschränkt, läßt sich auch durch Maßnahmen, die die Nukleophilie des Selenolats erhöhen sollten, keine Reaktion erzwingen. Auf der anderen Seite erfolgt die Zersetzung der Selenolate bereits ab Temperaturen von über 40 °C innerhalb kurzer Zeit. Trotz dieser Einschränkungen stellt die Verwendung von metallorganischen Selenolaten für Umsetzungen, bei denen die gebildeten Selenverbindungen das Ziel der Reaktion darstellen, in den hier untersuchten Systemen also die Koordinationsverbindungen, einen sinnvollen alternativen Syntheseweg zur Umsetzung eines organischen Seleno-Nukleophils mit einer Komplexverbindung dar. Dies liegt darin begründet, daß die den reaktiven Elektrophilen entsprechenden Selenole oder Selenolate entweder überhaupt nicht oder z. T. nur sehr schwer zugänglich und auf Grund ihrer extrem hohen Reaktivität oft sehr schwer zu handhaben sind. Somit bietet diese Syntheseroute weniger eine Alternative als vielmehr eine Ergänzung zu den konventionellen Methoden: Organische Verbindungen, deren Halogenderivate für nukleophile Substitutionen relativ unreaktive Substanzen darstellen, können als organische Selenolate oder vergleichbare Nukleophile mit Übergangsmetall-Komplexen nach den in Kapitel 1 beschriebenen Wegen zu Selenolato-Komplexen umgesetzt werden, während reaktivere Halogenverbindungen mit metallorganischen Selenolaten zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt werden können.

4.3 Analytik der [Organoselenolato-(η^5 -cyclopentadienyl)-tricarboxylmetall(II)]-Komplexe

Sämtliche neuen Komplexe sind ^1H -, ^{13}C -, ^{77}Se -NMR-, IR- und massenspektroskopisch (s. Kap. 4.4), sowie elementaranalytisch (Ausnahme auf Grund unzureichender Handhabbarkeit: $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}]$ (**12**)) untersucht worden. Von den Verbindungen **1**, **4**, **8**, **9** und **10** konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden, die in Kapitel 4.5 gesondert besprochen werden.

Bis auf $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}]$ (**12**), das bei 13 °C schmilzt, sind alle Komplexe unter Standardbedingungen fest. Die Höhe der Schmelztemperaturen wird dabei entschieden vom am Selen gebundenen Rest bestimmt, wobei die höchsten Schmelztemperaturen bei den Komplexen mit einer Phenylgruppe gefunden werden. Die Werte für die Wolframverbindungen liegen jeweils um etwa 20 ° höher als die für die entsprechenden Molybdänverbindungen. Die beiden Phenylacetylselenolato-Komplexe (**2** und **5**) und $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2]$ (**16**) zersetzen sich unterhalb ihrer Schmelztemperatur.

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe zeigen die zu erwartenden Protonenresonanzen; die chemischen Verschiebungen der Protonen in den organischen Resten entsprechen nahezu denen der Halogenverbindungen. Die Verschiebungen der Cyclopentadienyl-Wasserstoffe

werden erwartungsgemäß durch den am Selen gebundenen organischen Rest nur geringfügig beeinträchtigt und liegen im Durchschnitt mit nur geringen Abweichungen bei ca. 5.60 ppm (Mo) bzw. 5.70 ppm (W). An Hand dieser Werte wird deutlich, daß die beiden Übergangsmetalle nur geringe Unterschiede im elektronischen Einfluß auf ihre Liganden aufweisen. Allerdings fällt diese Auswirkung auf die chemische Verschiebung im Vergleich zu anderen Einflüssen kaum ins Gewicht. So beträgt die chemische Verschiebung der Cyclopentadienyl-Wasserstoffe für die beiden Benzoylselenolato-Komplexe, die aus Gründen der Löslichkeit in Aceton- d_6 bestimmt wurden, 5.84 ppm (Mo) bzw. 5.95 ppm (W); der Lösungsmiteleinfluß führt somit zu einer stärkeren Verschiebung zu Tieffem Feld als der Übergang von Molybdän zu Wolfram.

Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen ebenfalls wenig Auffälligkeiten. Als ^{13}C -Resonanzen der an das Übergangsmetall gebundenen Carbonylgruppen treten im Normalfall zwei Signale mit einer Verschiebung von 212 ppm und 223 ppm (W) bzw. 223 ppm und 235 ppm (Mo) (jeweils in Chloroform- d und mit einer Abweichung eines halben ppm) in einem Intensitätsverhältnis von zwei zu eins auf. Bei den Molybdän-Komplexen **4**, **5** und **11** kann das intensitätsschwächere Signal bei 235 ppm nicht beobachtet werden. Die von den Carbonsäuren abgeleiteten Komplexe **1** bis **6** zeigen für das organische Carbonylkohlenstoffatom eine Tieffeldverschiebung um ca. 40 ppm im Vergleich zum Säurechlorid, während die chemische Verschiebung der Carbonylkohlenstoffatome in den von Formiaten abgeleiteten Komplexen **7** bis **14** um etwa 15 ppm gegenüber der in den Chloroformiaten zu Tieffem Feld verschoben ist. Die chemische Resonanz der Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome verhält sich analog zu den entsprechenden Protonen-Resonanzen: Geringer Einfluß der organischen Reste und nahezu identischer Einfluß der Übergangsmetalle. Hier zeigen jedoch die Molybdän-Komplexe eine um ein bis zwei ppm zu Tieffem Feld verschobene Resonanz (Mo: 94 bis 95 ppm, W: 92 bis 93 ppm).

Die chemischen Verschiebungen der Selenatome werden sowohl deutlich durch den am Selen gebundenen organischen Rest als auch durch das Übergangsmetall beeinflusst. Der Vergleich der ^{77}Se -Resonanzen der Wolframselenolato-Komplexe mit denen der Molybdänselenolato-Komplexe zeigt, daß der ^{77}Se -Kern bei den Wolframverbindungen stärker abgeschirmt ist als bei der jeweils entsprechenden Molybdänverbindung. Dies liegt in der größeren Elektronendichte des Wolframs begründet.

Die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der an Selen gebundenen Substituenten R spiegeln sich in den chemischen Verschiebungen wider (Tab. 4.1), wobei die Werte für eine Substituentenklasse jeweils in der gleichen Größenordnung liegen. Von den hier untersuchten Verbindungen zeigen die Acylreste die größte elektronenziehende Wirkung, die jedoch, verglichen mit dem Wert für $\text{R} = \text{CCl}_2\text{Ph}$, noch relativ gering ausfällt. Demgegenüber ist die

^{77}Se -Resonanz der Verbindungen mit einem Formiatrest auf Grund des +M-Effekts der OR-Gruppe leicht zu höherem Feld verschoben.

Tab. 4.1: Chemische Verschiebung (in CDCl_3 mit Me_2Se als externem Standard) im ^{77}Se -NMR-Spektrum von **1** bis **16** und einigen ausgewählten Verbindungen aus der Literatur

$[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeR}]$	δ [ppm]	$[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeR}]$	δ [ppm]
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{Ph}$ (1)	37.4	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{Ph}$ (4)	78.4
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ (2)	53.4	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ (5)	92.1
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ (3)	42.5	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$ (6)	78.9
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (7)	-134.0	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ (11)	-97.7
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}$ (8)	-134.1	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}$ (12)	-96.8
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (9)	-124.8	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (13)	-89.0
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{OPh}$ (10)	-105.8	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{OPh}$ (14)	-69.8
$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (16)	-423.8	$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (15)	-379.8
$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ^[091]	-401.8	$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ^[091]	-354.8
$\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ^[090]	-316.1	$\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$ ^[090]	-271.2
$\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ^[090]	-530.3	$\text{R} = \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ^[090]	-479.3
$\text{R} = \text{CCl}_2\text{Ph}$ ^[090]	782.0		

Auch dieser Einfluß fällt im Vergleich zum verhältnismäßig starken induktiven Effekt des Trimethylsilylmethylrestes relativ gering aus. Den deutlichsten Einfluß der untersuchten Reste weist das allylische 3-Methyl-2-butenyl-System auf. Die ^{77}Se -Resonanz liegt im gleichen Bereich wie beim einfachen Allylrest und ist damit deutlich zu Hohem Feld verschoben, was auf einen starken induktiven Effekt des Restes schließen läßt.

Eine Besonderheit stellt das ^{77}Se -NMR-Spektrum von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**1**) dar, bei dem im Gegensatz zu allen anderen bisher und im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexverbindungen dieses Typs Wolframsatelliten detektiert werden. Warum die

entsprechenden Kopplungen trotz vergleichbarer Substanzkonzentrationen und z. T. erheblich längerer Meßzeit in den anderen Spektren nicht beobachtet werden können, ist nicht geklärt. Ausgehend von den natürlichen Vorkommen der NMR-aktiven Isotope (^{77}Se : $I = 1/2$, Häufigkeit 7.6 %; ^{183}W : $I = 1/2$, Häufigkeit 14.3 %) sollten die Satelliten i. d. R. zu beobachten sein. Dennoch sind auch in der Literatur Verbindungen beschrieben, bei denen keine $([\text{PPh}_4]_2[\text{W}_2\text{Se}_x] \text{ (} x = 9, 10))^{[125]}$ oder nur bestimmte Kopplungen beobachtet werden ($[\text{AsPh}_4]_2[\text{WSe}(\text{Se}_4)_2]$, keine Kopplung zwischen Wolfram und dem terminalen Selenatom, $^1J(^{77}\text{Se}-^{183}\text{W}) = 108 \text{ Hz})^{[126]}$. Die 1J -Kopplung zwischen ^{77}Se und ^{183}W beträgt bei **1** 17 Hz und kann auf Grund der Signal-Integrale eindeutig zugeordnet werden. Literaturdaten über Wolfram-Selen-Kopplungen sind relativ selten. Für Komplexverbindungen mit dem System Wolfram-Selen-Kohlenstoff, in denen Selen keine weitere Bindung eingeht, sind bislang keine Daten verfügbar. In $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{Se}(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Me}\}]$ beträgt $^1J(^{77}\text{Se}-^{183}\text{W})$ 49 Hz^[127], in $[\text{NH}_4]_2[\text{WSe}_4]$ 52 Hz^[128] und in $[\text{PPh}_4]_2[\text{WSe}_2(\mu\text{-Se})_2\text{WSe}_2]$ beträgt die entsprechende Kopplung der verbrückenden Selenatome 99 Hz^[129]. Der Komplex **1** weist also eine relativ kleine Kopplung auf.

Die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen weisen keinerlei Besonderheiten auf; die wesentlichen Daten befinden sich im Experimentellen Teil dieser Arbeit. Im Unterschied zu den ^{13}C -NMR-Experimenten können hier in der Regel die drei Carbonylgruppen der Komplexe unterschieden werden. Die experimentell bestimmten Elementaranalysen weisen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den theoretischen Werten auf. Auf Grund des sehr geringen Wasserstoffanteils der Verbindungen (für $\text{M} = \text{Mo} < 3\%$, für $\text{M} = \text{W} < 2\%$), zeigen die für Wasserstoff experimentell bestimmten Werte erwartungsgemäß z. T. erhebliche ($< 10\%$) relative Abweichungen, während die entsprechenden Beträge für Kohlenstoff in der Regel unter einem Prozent bleiben. Diese Abweichungen treten auch bei der Bestimmung der Elementaranalyse von einkristallinen Proben auf, so daß möglicherweise ein leichter, für diese Substanzklasse spezifischer, gerätimmanenter Fehler vorliegt.

4.4 Massenspektroskopische Analytik

Die bislang synthetisierten Komplexe vom Typ $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) sind zwar massenspektroskopisch untersucht worden, eine genaue Analyse ihrer Fragmentierung in der Gasphase unterblieb jedoch. Die in Tab. 4.2 aufgeführten Intensitäten der Abbau-Fragmente sind z. T. durch Superposition, auch auf Grund des breiten Isotopenmusters, mit Peaks von Fragmenten anderer Abbauwege und mit Peaks doppelt ionisierter Fragmente (siehe auch Abb. 4.17 und 4.18) verfälscht und stellen somit nur Näherungswerte dar. Abb. 4.19 liefert einen Überblick über die verschiedenen Abbauwege.

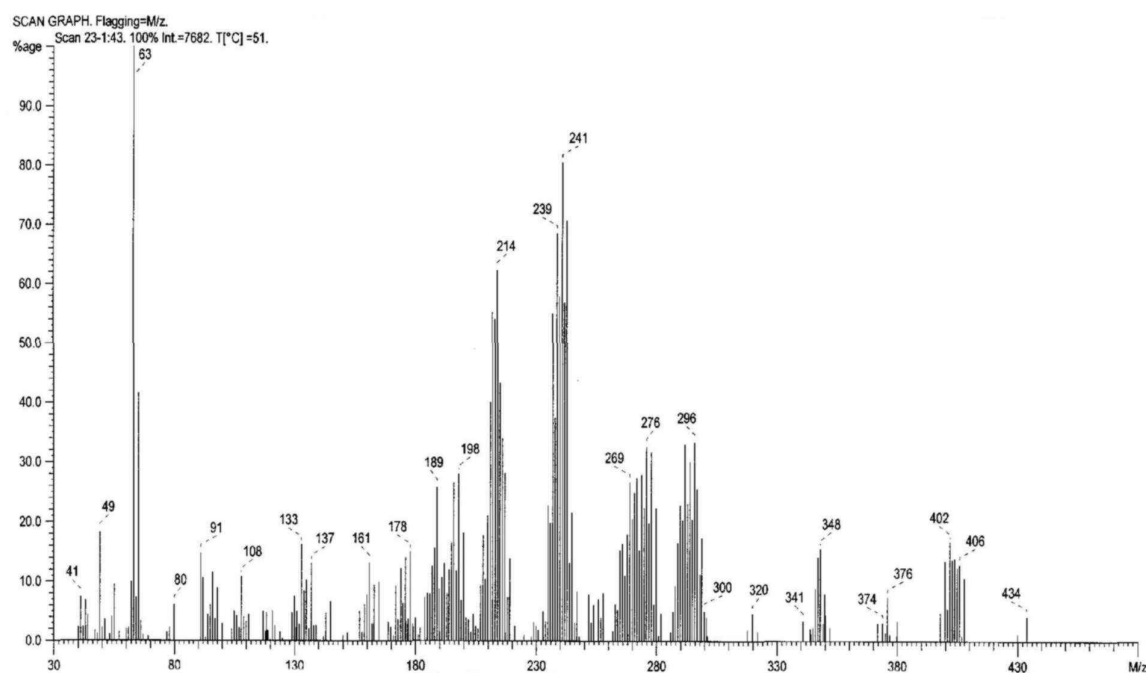


Abb. 4.17: Massenspektrum von $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]$ (**13**)

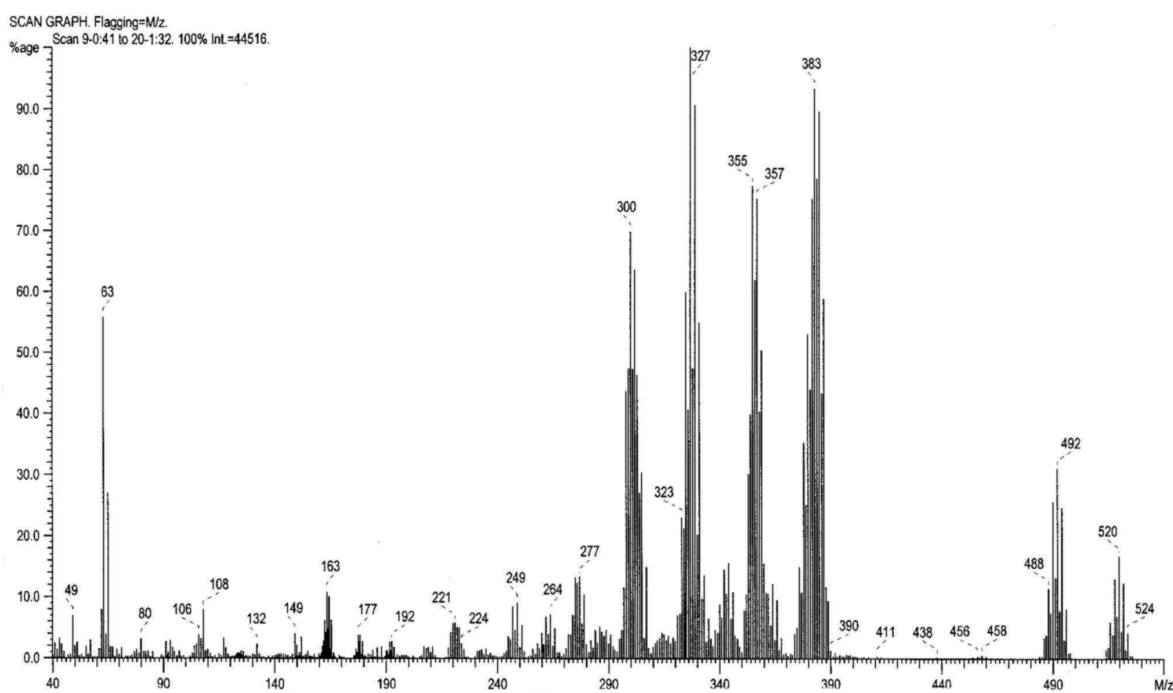


Abb. 4.18: Massenspektrum von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]$ (**9**)

Der initiale Schritt bei der Fragmentierung aller im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Komplexe dieser Klasse ist die Abspaltung einer Carbonylgruppe. Dies findet in Übereinstimmung sowohl mit der Tatsache, daß die Carbonylgruppe generell zu den in der Gasphase am schnellsten abgespaltenen Liganden zählt, als auch mit den Beobachtungen in flüssiger bzw. fester Phase, wo Komplexe dieser Art unter Carbonylgruppeneliminierung dimerisieren^[091], statt. Die leichte Abspaltbarkeit der Carbonylgruppe nach der Ionisierung

liegt an der positiven Ladung, die vorwiegend am zentralen Metallatom lokalisiert ist. Durch sie wird die Fähigkeit des Metalls zur Rückbindung zum Liganden stark eingeschränkt und die jeweilige Bindung geschwächt.

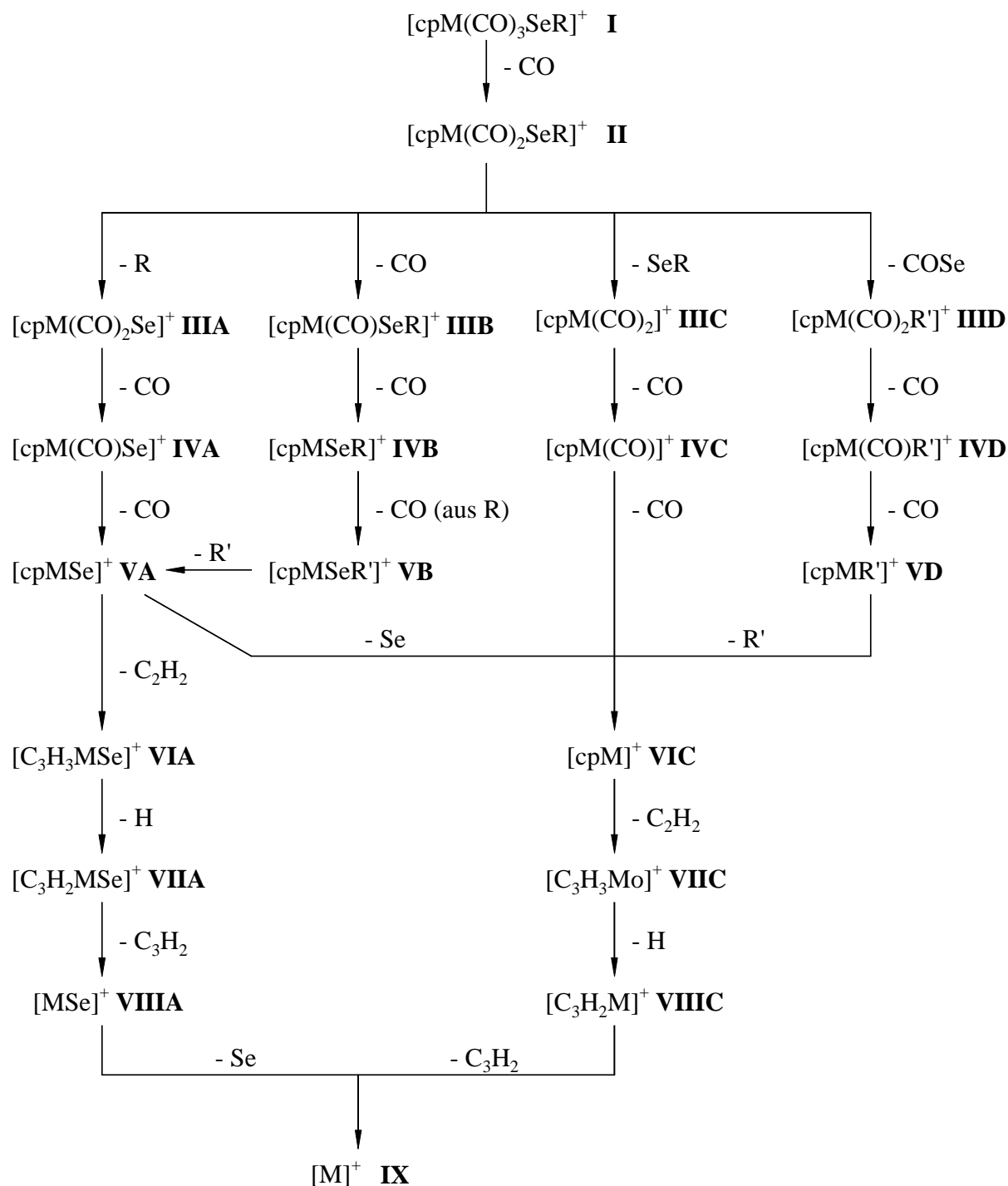


Abb. 4.19: Fragmentierungsmuster der Komplexe vom Typ $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)

Tab. 4.2: Relative Intensitäten der Fragmente aus Abb. 4.19 und einiger ausgewählter abgespaltener Gruppen in Prozent ($R' = R - CO$; $R'' = R - CO_2$; S = Superposition) für die Verbindungen **1** bis **16**

	1	2	3	7	8	9	10	16	4	5	6	11	12	13	14	15
I	3	4	10	14	7	17	3	18	0.5	5	4	9	4	5	2	12
II	62	15	29	40	37	31	23	2	32	54	45	46	48	14	37	10
IIIA	100	59	100	56	100	90	88	100	8	15	37	48	30	17	77	82
IVA	68	35	68	86	72	75	57	60	17	19	44	40	24	35	32	50
VA	81	49	86	97	94	90	90	72	34	26	88	72	75	72	88	88
VIA	26	19	35	50	44	64	40	24	12	9	36	28	28	28	38	20
VIIA	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
VIIIA	4	2	9	-	-	-	-	-	3	2	15	10	22	16	6	10
IX	-	-	1	1	-	-	-	-	2	1	9	9	5	4	9	4
IIIB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	19	20	4	7	4
IVB	30	-	1	-	15	-	-	-	78	31	37	51	82	16	28	4
VB	28	1	-	-	4	-	12	-	83	83	5	31	2	4	48	-
IIIC	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	21	16	14	28	10
IVC	-	5	9	-	22	13	12	6	5	4	16	30	18	9	20	13
VIC	4	4	6	14	26	9	8	6	5	3	10	24	12	10	19	8
VIIC	3	3	4	12	10	6	3	4	2	2	4	10	5	13	8	6
VIIC	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
IIID	-	-	-	48	20	S	29	-	-	-	-	19	16	11	37	-
IVD	-	-	-	42	40	S	25	-	-	-	-	14	10	23	21	-
VD	-	-	-	20	21	S	16	-	-	-	-	22	20	54	27	-
R	90	3	13	4	-	-	-	38	79	15	16	4	-	-	-	48
R'	73	100	15	-	-	-	-8	-	64	100	31	-	-	-	28	-
R''	-	-	-	-	38	56	14	-	-	-	-	-	42	100	77	-
cp	-	35	-	-	-	37	32	-	-	21	21	21	3	41	53	-
COSe	-	-	-	2	22	8	22	-	-	-	-	18	4	11	20	-

Mit der sukzessiven Abspaltung von Carbonylgruppen, die eine normale Fragmentierung von Carbonylübergangsmetallkomplexen darstellt, geht eine Stabilitätszunahme der Bindungen zum Zentralatom bei den verbleibenden einher.^[111, 112] Weiterhin nimmt die Stabilität der Carbonyl-Übergangsmetall-Bindung mit zunehmender Ordnungszahl innerhalb einer Gruppe zu. Beides läßt sich neben den höheren Auftrittspotentialen, die hier nicht bestimmt wurden,

an den höheren relativen Intensitäten ablesen: Die Molekülpeaks der Wolframkomplexe sind höher als die der Molybdänkomplexe und die beobachteten Intensitäten für die Fragmente **II** deutlich größer als die der Molekülpeaks. Da nun also die verbleibenden Metall-Carbonyl-Bindungen verstärkt sind, eröffnen sich mehrere, vom organischen Rest abhängige Möglichkeiten für die weitere Fragmentierung der Komplexe.

Ein Schritt, der bei allen untersuchten Verbindungen auftritt, ist die Eliminierung des kompletten organischen Restes R unter Spaltung der Selen-Kohlenstoff-Bindung (**IIIA**). Dieses Fragment stellt ein in der Gasphase äußerst stabiles Molekül dar, was an den hohen relativen Intensitäten abgelesen werden kann. Dies gilt vor allem für die Wolframkomplexe, bei denen dieses Fragment oft den Peak höchster Intensität darstellt. Unterschiede zwischen den Intensitäten abhängig vom organischen Rest der Ausgangsverbindung begründen sich durch die in Konkurrenz auftretenden Fragmentierungswege, die für die einzelnen Komplexe bzw. Komplexklassen unterschiedliches Gewicht besitzen.

Als Fragment R können bei beiden Metallen alle Acylreste, der allylische Rest und mit vergleichsweise geringer Intensität der Methylformiatrest nachgewiesen werden. Die übrigen Formiatreste finden sich nicht in den Massenspektren. In der Folge spaltet das Fragment **IIIA** nun die beiden verbliebenen Carbonylgruppen ab (**IVA** und **VA**). Im allgemeinen zeigt dabei das Fragment ohne Carbonylgruppen und im Vergleich der Metalle Wolfram die höheren Intensitäten. Aromaten zählen auf Grund ihrer Donoreigenschaften zu den Liganden, die in der Gasphase schwer eliminierbar sind. Durch die Ionisierung des zentralen Übergangsmetallatoms wird ihre Bindung noch verstärkt. Der Cyclopentadienyl-Ligand ist in der Gruppe der Aromaten der am festesten gebundene, und somit wird er neben Selen erst am Ende der Fragmentierung abgespalten. Dabei tritt zunächst am Liganden eine generell bei Aromaten zu beobachtende Acetylenabspaltung auf (**VIA**) (alternativ kann an dieser Stelle Selen abgespalten werden, was zum weiter unten besprochenen Fragment **VIC** führt). Das dabei entstehende Fragment weist wahrscheinlich eine Cyclopropenylium-Struktur auf^[113] und ist bei allen Komplexen zu beobachten; die höheren Intensitäten finden sich auch hier bei den Wolframfragmenten. Vor der Eliminierung dieses Liganden erfolgt unter Wasserstoffabspaltung noch eine Umlagerung, bei der der Cyclopropenylrest von der π - in eine σ -gebundene Form wechselt (**VIIA**). Dieses Fragment wird im Spektrum natürlich auf Grund des breiten Isotopenmusters durch das vorangehende überlagert, so daß beiden keine exakten relativen Intensitäten zugeordnet werden können. Anschließend erfolgt die Abspaltung des C_3H_2 -Liganden (**VIIIA**). Dieses Fragment kann bei allen Molybdän- und den Wolframkomplexen mit einem Acylrest nachgewiesen werden. Da in einigen Spektren auch komplette Cyclopentadienyl-Fragmente beobachtet werden, scheint eine Abspaltung in einem Schritt ebenfalls möglich zu sein. Den letzten Schritt stellt die Spaltung der Wolfram-Selen-Bindung dar (**IX**). In den Massenspektren der Wolframverbindungen findet sich das Wolframion nur bei wenigen Komplexen in Spuren; Selen wird überhaupt nicht beobachtet.

In den Spektren der Molybdänverbindungen kann dagegen das Molybdänion immer und Selen in einigen beobachtet werden.

Alternativ zur Abspaltung des Restes R können weiterhin Carbonylgruppen eliminiert werden. Das nach der Abspaltung einer Carbonylgruppe erhaltene Fragment **IIIB** wird bei den Wolframkomplexen und bei den Acylselenolato-Molybdän-Komplexen mit einer Phenylgruppe nicht beobachtet. Dies könnte jedoch eher darin begründet liegen, daß diese Fragmente nur eine geringe Stabilität besitzen und die Abspaltung von Carbonylgruppen häufig nur paarweise beobachtet wird^[113], als daß dieser Fragmentierungsweg von den Wolframkomplexen nicht beschritten wird. Bestätigt wird diese Annahme durch das Auftreten des Fragments **IVB**, das bei allen Molybdänkomplexen und den Wolframverbindungen **1**, **3** und **8** beobachtet werden kann. Ob auf dem Weg zu diesem Fragment die letzte an das Metall gebundene Carbonylgruppe eliminiert wird, oder ob in einer Vorwegnahme des nächsten Eliminierungsschrittes die Carbonylgruppe des Liganden unter Bindung des verbleibenden Restes R' (R' = R - CO) an das Metallatom abgespalten wird, ist nicht geklärt. Ein Hinweis für die Bestätigung des zweiten Weges ist die geringe relative Intensität des entsprechenden Fragments im Spektrum des Molybdänkomplexes mit dem 3-Methyl-2-butenyl-Rest, der keine eliminierbare Carbonylgruppe enthält. Im folgenden Schritt wird dann, soweit im organischen Rest eine Carbonylgruppe vorhanden ist, die letzte Carbonylgruppe abgespalten (**VB**).^[114] Treibende Kraft ist dabei die hohe Stabilität der aus dem Rest eliminierten Carbonylgruppe. Bei Resten R' mit einer Phenylgruppe kann auch eine π -Bindung zum Metallatom erfolgen, wobei deren höhere Stabilität in den z. T. größeren Intensitäten zum Ausdruck kommt. Das Fragment **VB** tritt bei den beiden Komplexen mit 3-Methyl-2-butenyl-Rest nicht auf und wird in den Spektren der Molybdänkomplexe mit deutlich größeren Intensitäten beobachtet. Schließlich erfolgt eine Abspaltung des Restes R', der bei etlichen Komplexverbindungen als Fragment detektiert werden kann und z. T. den Basispeak darstellt; das bereits diskutierte Fragment **VA** wird damit gebildet.

Die dritte mögliche Zerfallsreaktion des Fragments **II** bildet die Abspaltung des kompletten Selenolato-Restes (**IIIC**), der selbst in keinem Spektrum beobachtet werden kann. Die dabei gebildeten Fragmente $[\text{cpM}(\text{CO})_2]^+$ überlagern sich bei fast allen Spektren mit anderen Intensitäten, treten jedoch bei allen Verbindungen auf. Im folgenden werden dann, in Übereinstimmung mit den oben bereits zur Stabilität der Ligand-Metall-Bindung ausgeführten Überlegungen, die beiden verbliebenen Carbonylgruppen eliminiert (**IVC** und **VIC**). Die entsprechenden Intensitäten können in fast allen Spektren beobachtet werden; die Molybdänkomplexe weisen dabei im Durchschnitt die etwas größeren Beträge auf. Im Anschluß daran erfolgt die Fragmentierung und Abspaltung des Cyclopentadienylrings (**VIIIC** und **VIIIC**) wie bereits beim ersten Zerfallsweg beschrieben, wodurch schließlich wieder das Metallion **IX** gebildet wird. Die auf diesem Weg gebildeten Fragmente können für alle Komplexe nachgewiesen werden.

Eine vierte und letzte Spaltungsmöglichkeit des Fragments **II** besteht in der nur bei von Formiaten abgeleiteten Komplexen beobachteten Eliminierung einer COSe-Gruppe. Sowohl die dabei gebildeten Fragmente **IID**, als auch die COSe-Gruppe selbst können in allen entsprechenden Spektren nachgewiesen werden. Dieser Weg scheint bei den Wolfram-Komplexen zu den geringfügig stabileren Fragmenten zu führen, was an den Intensitäten ablesbar ist. Dann spalten sich nacheinander die Carbonylgruppen ab (**IVD** und **VD**) und schließlich der intermediär an das Metall gebundene Rest R', womit **VIC** gebildet wird. Die auf diesem Weg gebildeten Fragmente können in allen Spektren beobachtet werden.

Zwischen den hier beschriebenen vier Wegen besteht natürlich unter Abspaltung einer entsprechenden Gruppe jederzeit die Möglichkeit eines Wechsels in einen anderen Abbauweg.

4.5 Diskussion der Kristallstrukturen

4.5.1 Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (**22**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**4**)

Die Einkristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ^[046] (**22**) entstanden in Form sehr feiner, roter Nadeln im Rahmen der Untersuchungen zur Reaktivität von isoliertem $\text{Na}[\text{cpMo}(\text{CO})_3]$ gegenüber elementarem Selen (s. Kap. 2) durch Abkühlen einer mit Petroleumbenzin überschichteten gesättigten Lösung in Dichlormethan auf -20°C . Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit in der triklinen Raumgruppe P-1.

Einkristalle von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**4**) wurden durch Überschichten einer gesättigten Lösung in Dichlormethan mit Petroleumbenzin und Abkühlen auf -20°C als rote Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.

Das Molybdänatom ist in beiden Strukturen quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei sich der Cyclopentadienyl-Ligand in der apikalen Position befindet. Diese Anordnung wird als „Piano-Stuhl“-Geometrie bezeichnet, die für Komplexe der Summenformel $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{X}]$ (M = Cr, Mo und W) typisch ist. Für X = SeR sind diese beiden Komplexe die ersten bestimmten Strukturen, da Verbindungen dieses Typs häufig unter Carbonyl-Eliminierung dimerisieren (s.o.). In den Komplexen sind die geometrischen Verhältnisse leicht verzerrt: Die beiden *trans*-Winkel weichen in den Strukturen deutlich voneinander ab ($\text{C1-Mo-C2} = 109.55(12)^\circ$ und $\text{C3-Mo-Se} = 129.51(8)^\circ$ für **22** bzw. $\text{C1-Mo-C3} = 111.7(2)^\circ$ und $\text{C2-Mo-Se} = 130.25(12)^\circ$ für **4**).

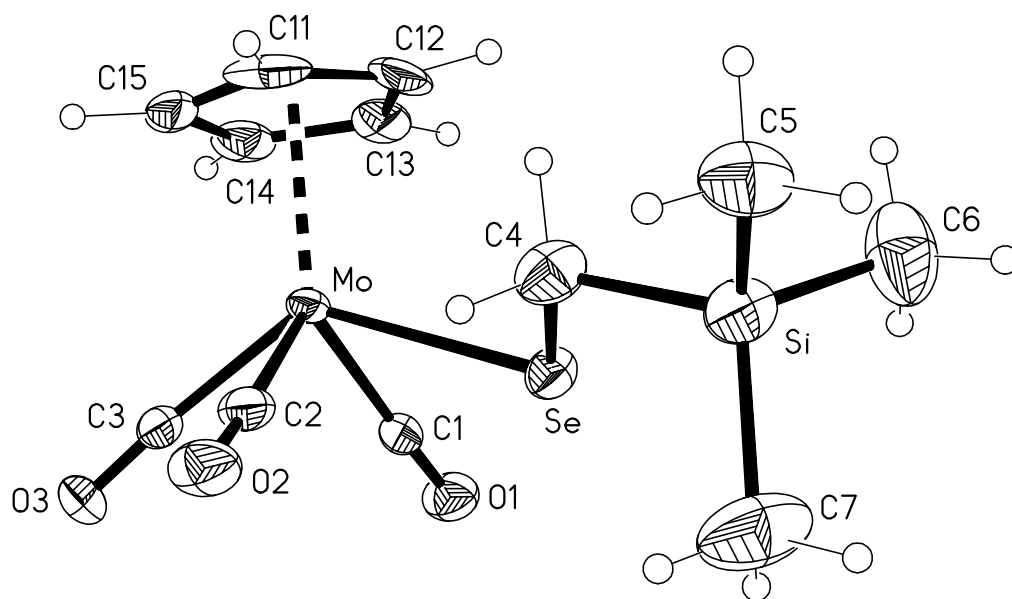


Abb. 4.20: Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ (**22**), asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich.

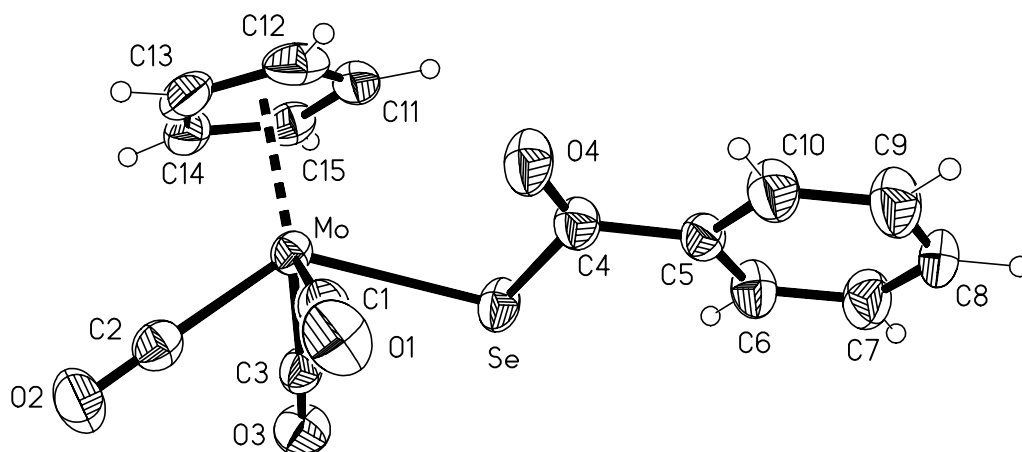


Abb. 4.21: Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**4**), asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich.

Die Atome Mo, Se, C4 und O4 liegen bei **4** mit einer mittleren Abweichung von 1.1 pm in einer Ebene. Den größten Abstand zu dieser idealen Ebene hat C4 mit 1.7 pm. Werden die Atome der Ebene um C5, das einen Abstand zur ersten Ebene von 6.4 pm aufweist, erweitert,

erhöht sich die mittlere Abweichung auf 1.9 pm und C5 hat den größten Abstand mit 2.6 pm. Die Ebene des Phenylrings ist zur ersten Ebene um 9.5° gekippt. In der Struktur von **22** sind die Atome Mo, Se, C4 und Si nahezu exakt coplanar angeordnet. Die mittlere Abweichung von der idealen Ebene beträgt ebenso wie der gerundete maximale Abstand zur Ebene für alle Atome 0.1 pm. Das Atom C5 liegt ebenfalls fast in dieser Ebene (Abstand: 15.7 pm). Wird eine ideale Ebene durch alle fünf Atome gelegt, so beträgt die mittlere Abweichung 3.2 pm, C4 hat mit 4.6 pm den größten Abstand.

Der Abstand zwischen Molybdän und dem Zentrum des Cyclopentadienylrings beträgt 199.3 pm (**4**) bzw. 200.4 pm (**22**). Diese Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit dem durchschnittlichen Literaturwert^[115] von 201.1 ± 3.3 pm und dem Wert für $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ von 199.2 pm^[116], worin der geringe Einfluß der unterschiedlichen Liganden X zum Ausdruck kommt. Die Länge der Molybdän-Kohlenstoffbindungen bei den Carbonylgruppen zeigt ebenfalls wenig Beeinflussung durch X; auch hier stimmen die für die beiden Strukturen ermittelten Werte (Mittelwerte: 199.8 (**4**) bzw. 199.4 pm (**22**)) gut mit den Literaturdaten (197.8 ± 4.1 pm)^[115] überein.

Während für das System Molybdän-Selen-Kohlenstoff mit koordinativ über ein freies Elektronenpaar bindendem, also dreibindigem Selen bereits eine ganze Reihe von Strukturen bestimmt wurden, sind Strukturen, in denen Selen lediglich zweibindig vorliegt, bislang rar (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: Bindungssituation am Selen im System Molybdän-Selen-Kohlenstoff in **4**, **22** und einigen ausgewählten Verbindungen aus der Literatur

Verbindung	Mo-Se [pm]	Se-C [pm]	Mo-Se-C [$^\circ$]	Literatur
$[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (4)	262.77(12)	193.4(4)	104.72(12)	—
$[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{SiMe}_3]$ (22)	265.05(5)	196.7(3)	104.82(10)	—
$[\text{Mo}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)(\text{SePh})]^-$	258.1(1)	b	107.6(2)	[117]
$[\text{Mo}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)(\text{SeR})]^-$	258.0(3)	b	108.4(1)	[117]
$[\text{Mo}(\text{PySe})_2(\text{CO})_3]$	264.85 ^a	189.4 ^a	77.44 ^a	[118]
$[\text{Mo}_2(\text{SeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_6]$	244.26 ^a	195.0 ^a	105.68 ^a	[119]
$[\text{cpMo}(\text{CO})_2\text{SeCH}_2\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2]_2$	263.37 ^a	199.2 ^a	—	[091]

R = 2,4,6-ⁱPr₃-C₆H₂; a = gemittelter Wert; b = keine Angabe

Die Mo-Se-Bindungslänge in den Komplexen **4** und **22** liegt im oberen Bereich einer typischen Einfachbindung. Die deutlich kürzere Bindung bei $[\text{Mo}_2(\text{SeC}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_6]$ wird durch die Autoren durch π -Bindungsanteile erklärt. An Hand der Daten in Tab. 4.3 wird deutlich, daß die Länge der Mo-Se-Bindung in erster Linie durch den elektronischen und sterischen Einfluß der übrigen Liganden, sowie durch die elektronische Situation am Molybdän bestimmt wird, während der Einfluß des am Selen gebundenen organischen Restes eher als gering einzustufen ist. So sind z.B. die Bindungen in $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)(\text{SePh})]^-$ und $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{S}_2\text{C}_2\text{Me}_2)(\text{Se}2,4,6\text{-}^i\text{Pr}_3\text{-C}_6\text{H}_2)]^-$ bei deutlich unterschiedlichen Resten nahezu gleich lang.

Die Länge der Selen-Kohlenstoff-Bindung in **22** entspricht einer normalen Einfachbindung. Die Länge von 196.7(3) pm stimmt fast exakt mit dem allgemeinen mittleren Literaturwert von 197.0 ± 3.2 pm überein.^[120] Im Rahmen der Standardabweichung trifft dies auch für die entsprechende Bindung in **4** zu, die sich mit 193.4(4) pm am unteren Rand des Bereiches für Selen-Kohlenstoff-Einfachbindungen befindet. Die Bindung ist jedoch noch deutlich länger als die in $[(\eta^5\text{-}^t\text{Bu-C}_5\text{H}_4)\text{Ru}(\text{CO})_2\text{SeC}(\text{O})(3,5\text{-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3)]$ mit 189.5(5) pm^[100] oder die für $[\text{M}(4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Se})_2(\text{PEt}_3)_2]$ (M = Ni: 191.0(6) pm, M = Pd: 190.6(8) pm und M = Pt: 191.3(6) pm)^[099] bestimmten Selen-Kohlenstoff-Bindungen. Diese leichte Verkürzung der Bindung spricht in Kombination mit der oben besprochenen Planarität der Mo-Se-C4-O4-C5-Einheit für eine partielle Delokalisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung in **4**.

Unter Einbeziehung der beiden freien Elektronenpaare zeigt das Selenatom eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination. Die Bindungswinkel am Se-Atom betragen 104.72(12) (**4**) und 104.82(10)° (**22**) und sind somit geringfügig gestaucht. Diese Beobachtung befindet sich in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur aufgeführten Werten.

Die anderen Strukturparameter von **4** und **22** zeigen keine Auffälligkeiten und werden hier nicht weiter diskutiert.

Tab. 4.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **22**

Mo-C1	197.9(3)	Si-C7	186.7(5)
Mo-C2	199.0(3)	C1-O1	114.5(4)
Mo-C3	201.3(3)	C2-O2	113.9(4)
Mo-cp(Zentrum)	200.4(4)	C3-O3	114.3(4)
Mo-Se	265.05(5)	C11-C12	139.9(5)
Se-C4	196.7(3)	C12-C13	139.0(5)
Si-C4	186.6(4)	C13-C14	141.8(5)
Si-C5	186.7(4)	C14-C15	140.7(5)
Si-C6	185.8(4)	C11-C15	138.8(5)

C1-Mo-C2	109.55(12)	C5-Si-C7	110.4(2)
C1-Mo-C3	75.88(12)	C6-Si-C7	110.3(3)
C2-Mo-C3	78.48(13)	Mo-C1-O1	175.4(3)
C1-Mo-Se	75.02(9)	Mo-C2-O2	177.3(3)
C2-Mo-Se	73.71(9)	Mo-C3-O3	176.2(3)
C3-Mo-Se	129.51(8)	Se-C4-Si	110.97(17)
C4-Se-Mo	104.82(10)	C15-C11-C12	107.9(3)
C4-Si-C5	106.99(18)	C11-C12-C13	108.6(3)
C4-Si-C6	110.1(2)	C12-C13-C14	107.9(3)
C4-Si-C7	109.0(2)	C13-C14-C15	106.9(3)
C5-Si-C6	110.0(2)	C14-C15-C11	108.7(3)

Tab. 4.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel für **4**

Mo-C1	200.62(45)	C1-O1	113.82(51)
Mo-C2	198.81(45)	C2-O2	113.48(49)
Mo-C3	199.93(45)	C3-O3	113.83(48)
Mo-Se	262.77(12)	C4-O4	120.65(48)
Mo-cp(Zentrum)	199.3(4)	C4-C5	149.25(55)
Se-C4	193.43(41)		
C1-Mo-C2	76.61(17)	Mo-C1-O1	175.4(4)
C1-Mo-C3	111.68(17)	Mo-C2-O2	179.3(4)
C2-Mo-C3	76.91(17)	Mo-C3-O3	176.5(4)
C1-Mo-Se	76.77(12)	O4-C4-C5	122.4(4)
C2-Mo-Se	130.25(12)	O4-C4-Se	122.6(3)
C3-Mo-Se	75.06(12)	C5-C4-Se	115.1(3)
C4-Mo-Se	104.72(12)		

4.5.2 Kristallstrukturen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{R}]$ mit $\text{R} = \text{Ph}$ (**1**), $\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}$ (**8**), $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (**9**) und OPh (**10**)

Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von **1**, **8**, **9** und **10** wurden durch Überschichten gesättigter Lösungen in Dichlormethan mit Petroleumbenzin 30/70 und Abkühlen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Tab. 4.6 zeigt einige ausgewählte Kristalldaten der vier Komplexe. Die Struktur von **1** ist isostrukturell zur der von **4** (siehe Kap. 4.5.1), was an Hand der identischen Atomkoordinaten ersichtlich ist (vgl. Kap. 10, Tab. 10.5.1 und 10.5.2).

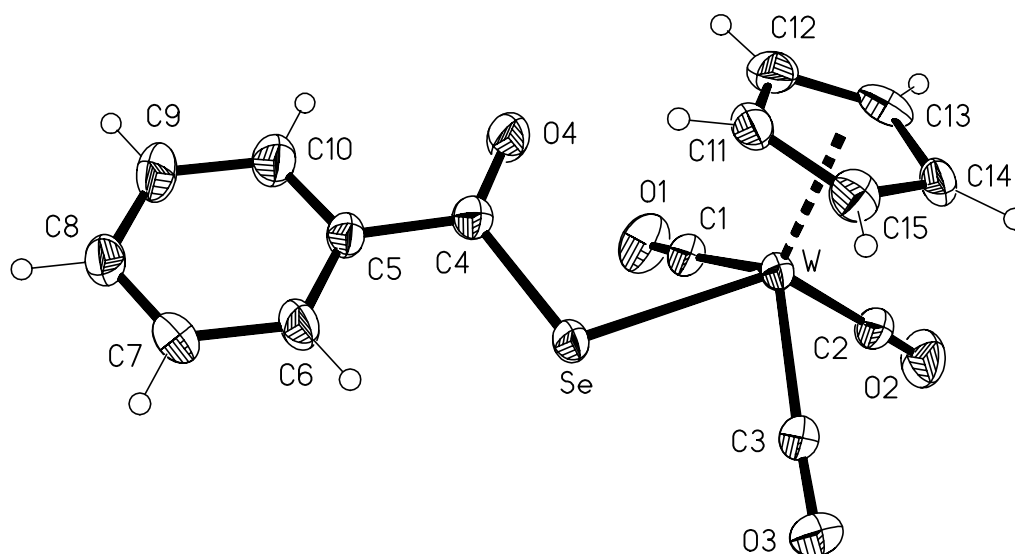


Abb. 4.22: Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**1**), asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema. Thermal ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich.

Tab. 4.6: Ausgewählte Kristalldaten von **1**, **8**, **9** und **10**

Struktur	Kristallform	Kristallfarbe	Kristallsystem	Raumgruppe	Z^a
1	Prisma	Rot	Monoklin	$P2_1/c$	4
8	Prisma	Orange	Triklin	P-1	4
9	Prisma	Orange	Triklin	P-1	2
10	Nadel	Orange	Monoklin	Cc	4

a: Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Die Wolframatomte in allen vier Strukturen zeigen die gleiche quadratisch-pyramidale Koordination wie die Molybdänkomplexe. Im Gegensatz zu diesen neigen die Wolframkomplexe nicht zur Dimerisierung, so daß bislang eine ganze Reihe monomerer $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ -Strukturen bestimmt werden konnte. In allen vier Strukturen sind die geometrischen Verhältnisse leicht verzerrt, was an Hand der divergierenden *trans*-Winkel deutlich wird (siehe Tab. 4.8 bis 4.11). Diese Verzerrung ist beim Acylselenolato-Komplex etwas stärker als bei den O-Organyselenocarbonato-*Se*-Komplexen.

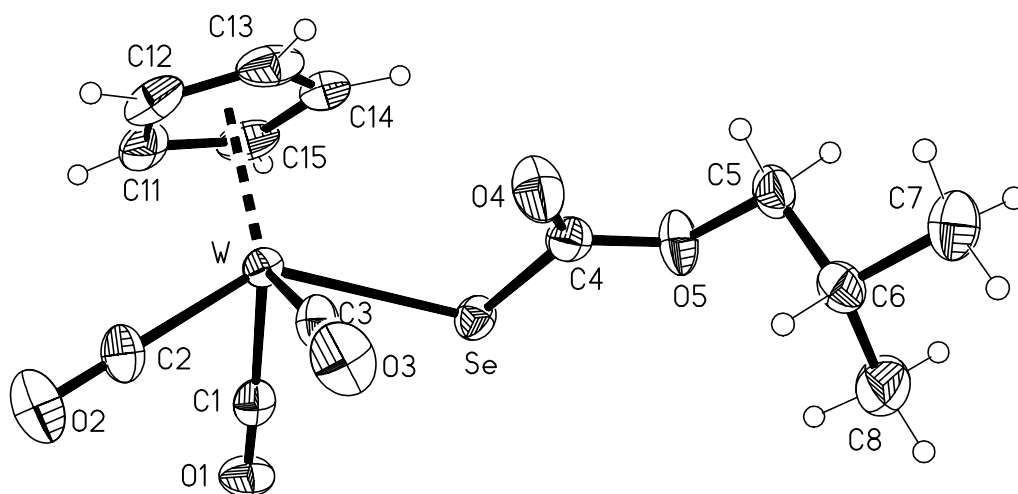


Abb. 4.23: Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}]$ (**8**), eins von zwei unabhängigen Molekülen, mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich.

Entsprechend der Anordnung im isostrukturellen Komplex **4** sind die Atome W, Se, C4 und O4 von **1** coplanar angeordnet. Die mittlere Abweichung zur idealen Ebene beträgt 0.8 pm, und die größte Distanz zur Ebene hat auch in dieser Struktur C4 mit 1.3 pm. Insgesamt sind die Abweichungen geringfügig kleiner als bei **4**. Wird die Ebene um das Atom C5 (Abstand zur ersten Ebene 6.4 pm) erweitert, erhöht sich die mittlere Abweichung auf 1.9 pm; den größten Abstand zur idealen Ebene weist dann C5 mit 2.6 pm auf. Beide Werte stimmen exakt mit denen des Molybdänkomplexes überein. Die Ebene des Phenylrings ist hier um 9° gegen die erste Ebene gekippt (**4**: 9.5°). Bei den Komplexen **9** und **10** sind die Atome W, Se, C4, O4 und O5 coplanar angeordnet. Die mittlere Abweichung zur idealen Ebene beträgt 0.9 pm (**9**) bzw. 0.6 pm (**10**). Den größten Abstand zu dieser Ebene weist bei **9** C4 mit 1.1 pm und bei **10** Se mit 1.0 pm auf. Das Atom C5 weist in beiden Strukturen einen deutlichen Abstand zu diesen Ebenen auf (**9**: 19.9 pm, **10**: 16.9 pm). Eine Erweiterung der Ebenen um C5 erhöht die mittlere Abweichung auf 4.6 pm (**9**) bzw. 4.4 pm (**10**). Die Ebene des Phenylrings ist in **10** gegen diese Ebene um 64.2° gekippt. Im Fall der Struktur von **8** ist die

Coplanarität aus sterischen Gründen weitgehend aufgehoben. Die mittlere Abweichung zu einer idealen Ebene durch W, Se, C4, O4 und O5 beträgt 8.9 bzw. 12.9 pm. Den größten Abstand zur Ebene hat in beiden unabhängigen Molekülen jeweils O5 mit 13.0 bzw. 18.9 pm.

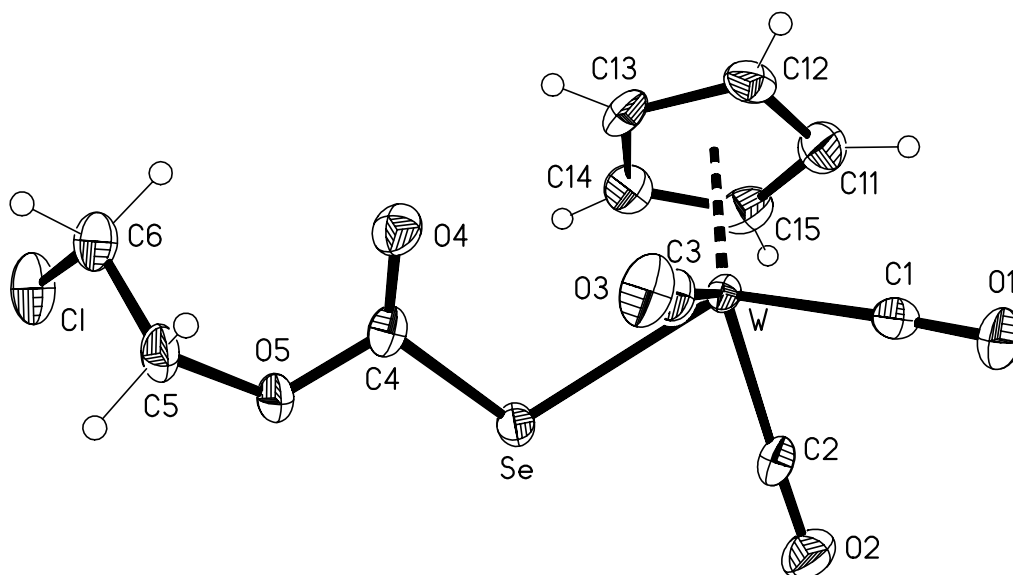


Abb. 4.24: Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]$ (**9**), asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich.

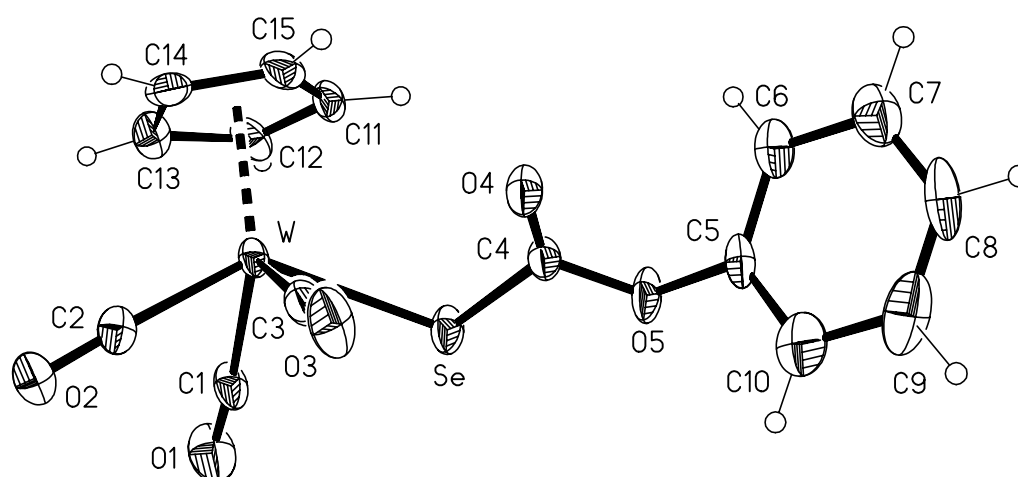


Abb. 4.25: Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{OPh}]$ (**10**), asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich.

Der Abstand des Zentrums des Cyclopentadienylrings vom Wolframatom variiert zwischen 199.5(2) (**1**) und 200.7(3) pm (bei einem Molekül von **8**). Der entsprechende Abstand in $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ beträgt 199.9(8) pm^[116] und der allgemeine Literaturwert^[115] beträgt 200.5 ± 3.5 pm. Die Wolfram-Kohlenstoffbindungsängen (Mittelwerte: 199.3 (**1**), 199.4 bzw. 199.7 (**8**), 199.5 (**9**) und 200.2 pm (**10**)) bei den Carbonylgruppen zeigen ebenfalls gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten (allgemein: 200.2 ± 4.2 pm, $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$: 199.8 pm)^[115, 116], so daß deutlich wird, daß die Bindungsängen und -winkel im Fragment $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{X}]$ nur geringfügig durch die Eigenschaften von X beeinflusst werden.

Tab. 4.7: Bindungssituation am Selen im System Wolfram-Selen-Kohlenstoff in **1**, **8**, **9**, **10** und einigen ausgewählten Verbindungen aus der Literatur

Verbindung	W-Se [pm]	Se-C [pm]	W-Se-C [°]	Lit.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (1)	262.84(9)	193.8(5)	104.53(17)	—
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}]$ (8)	262.52 ^a	192.8 ^a	102.87 ^a	—
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}]$ (9)	262.91(7)	192.1(5)	105.39(17)	—
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{OPh}]$ (10)	262.49(8)	191.6(7)	103.9(2)	—
$[\text{W}(\text{SeC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	254.5 ^a	194.8 ^a	116.6 ^a	[121]
$[\text{W}(\text{PySe})_2(\text{CO})_3]$	264.67 ^a	189.1 ^a	77.5 ^a	[118]
$[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})_2\text{SePh}]$	258.8(2)	195.4(18)	107.5(6)	[122]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{Ph}]$	262.06 ^a	196.2 ^a	109.8 ^a	[046]

a = gemittelter Wert

In den Komplexen **1**, **8**, **9** und **10** ist die Wolfram-Selen-Bindungsänge mit jeweils knapp 263 pm annähernd konstant. Dieser Betrag liegt im oberen Bereich für eine normale Einfachbindung. Da Wolfram und Molybdän in etwa gleiche Kovalenzradien besitzen, finden sich, wie erwartet, auch in diesem Vergleich nur geringe Unterschiede: Die Länge der Metall-Selen-Bindung in **1** beträgt 262.84(9) pm, im isostrukturellen Molybdän-Komplex **4** beträgt sie 262.77(12) pm. Der Einfluß des an Selen gebundenen Restes auf diese Bindungsänge ist sehr gering, während die Zusammensetzung der Koordinationssphäre und die elektronische Situation am Wolfram die Länge der Bindung deutlicher beeinflussen (siehe Tab. 4.7).

Während sich die Länge der Selen-Kohlenstoff-Bindung in **1** noch am unteren Rand des Bereiches für normale Einfachbindungen befindet (197.0 ± 3.2 pm)^[120] und im Vergleich zu

4 (193.4(4) pm) sogar geringfügig länger ist, sind die Bindungen in den Komplexen **8**, **9** und **10** gegenüber der in **4** noch um bis zu 2 pm verkürzt. Dies wird einerseits durch die induktiven elektronischen Effekte des Restes R (**8**, **9** und **10**), die die Selen-Kohlenstoff-Bindung verstärken, und andererseits durch eine partielle Delokalisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, die in der Planarität der W-Se-C4-O4-O5- (**8**, **9** und **10**) bzw. -C5-Einheit (s. o.) (**1**) zum Ausdruck kommt, bewirkt.

Unter Einbeziehung der beiden freien Elektronenpaare zeigt das Selenatom wie in den Molybdän-Komplexen eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination. Die Bindungswinkel am Se-Atom zeigen mit Werten zwischen 101.99(17) (bei einem Molekül von **8**) und 105.39(17)° z. T. noch eine etwas deutlichere Stauchung des Winkels als die Molybdänkomplexe. $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{Ph}]$ ^[046] zeigt dagegen einen fast exakten Tetraederwinkel (beide unabhängigen Moleküle 109.8(4)°) und in $[\text{W}(\text{SeC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2(\text{CO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ ^[121] sind die entsprechenden Winkel leicht gedehnt 114.9(2) bzw. 118.3(2)°. In diesen Unterschieden kommen einerseits die sterischen Ansprüche der Koordinationssphäre des Metalls und andererseits die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem am Selen gebundenen Rest und der Ligandensphäre des Metalls zum Ausdruck.

Da die anderen Strukturparameter von **1**, **8**, **9** und **10** keine Auffälligkeiten zeigen, werden sie hier nicht weiter diskutiert.

Tab. 4.8: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **1**

W-C1	200.7(6)	C1-O1	113.4(7)
W-C2	199.4(6)	C2-O2	113.4(7)
W-C3	199.7(6)	C3-O3	114.8(6)
W-Se	262.84(9)	C4-O4	119.5(7)
W-cp(Zentrum)	199.5(2)	C4-C5	151.3(8)
Se-C4	193.8(5)		
C1-W-C2	76.9(2)	W-C1-O1	176.0(5)
C1-W-C3	111.8(2)	W-C2-O2	178.1(5)
C2-W-C3	76.5(2)	W-C3-O3	176.3(4)
C1-W-Se	77.51(17)	O4-C4-C5	122.5(5)
C2-W-Se	130.82(17)	O4-C4-Se	123.1(4)
C3-W-Se	75.10(17)	C5-C4-Se	114.4(4)
C4-W-Se	104.53(17)		

Tab. 4.9: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **8**

W-C1	199.9(6)	W'-C1'	198.6(6)
W-C2	198.4(6)	W'-C2'	199.9(5)
W-C3	200.0(6)	W'-C3'	200.7(5)
W-Se	262.36(7)	W'-Se'	262.67(7)
W-cp(Zentrum)	200.7(3)	W'-cp'(Zentrum)	200.3(2)
Se-C4	192.4(5)	Se'-C4'	193.1(5)
C1-O1	115.2(7)	C1'-O1'	115.4(6)
C2-O2	115.9(7)	C2'-O2'	115.0(6)
C3-O3	114.5(7)	C3'-O3'	114.1(6)
C4-O4	119.7(7)	C4'-O4'	118.4(6)
C4-O5	134.4(7)	C4'-O5'	134.2(6)
O5-C5	147.1(7)	O5'-C5'	146.6(6)
C5-C6	150.2(8)	C5'-C6'	152.7(8)
C6-C7	153.0(8)	C6'-C7'	152.3(8)
C6-C8	150.6(8)	C6'-C8'	150.4(9)
C1-W-C2	76.6(2)	C1'-W'-C2'	75.8(2)
C1-W-C3	106.8(2)	C1'-W'-C3'	77.6(2)
C2-W-C3	75.9(2)	C2'-W'-C3'	106.8(2)
C1-W-Se	76.20(16)	C1'-W'-Se'	133.44(16)
C2-W-Se	135.27(18)	C2'-W'-Se'	76.43(17)
C3-W-Se	78.97(16)	C3'-W'-Se'	75.68(15)
C4-Se-W	103.74(18)	C4'-Se'-W'	101.99(17)
W-C1-O1	178.2(5)	W'-C1'-O1'	178.8(4)
W-C2-O2	178.3(5)	W'-C2'-O2'	176.4(5)
W-C3-O3	175.1(5)	W'-C3'-O3'	178.8(5)
O4-C4-O5	124.8(5)	O4'-C4'-O5'	125.3(5)
Se-C4-O4	127.3(5)	Se'-C4'-O4'	127.3(4)
Se-C4-O5	107.9(4)	Se'-C4'-O5'	107.4(4)
C4-O5-C5	116.1(4)	C4'-O5'-C5'	118.2(4)
O5-C5-C6	111.6(5)	O5'-C5'-C6'	110.3(5)
C5-C6-C7	108.4(5)	C5'-C6'-C7'	108.3(5)

C5-C6-C8	112.0(5)	C5'-C6'-C8'	112.4(6)
C7-C6-C8	111.5(5)	C7'-C6'-C8'	111.4(6)

Tab. 4.10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **9**

W-C1	199.5(6)	C2-O2	116.4(7)
W-C2	197.8(6)	C3-O3	113.9(7)
W-C3	201.2(6)	C4-O4	119.8(7)
W-cp(Zentrum)	200.2(3)	C4-O5	136.1(6)
W-Se	262.91(7)	O5-C5	144.9(7)
Se-C4	192.1(5)	C5-C6	148.8(8)
C1-O1	115.0(7)	C6-Cl	179.4(6)
C1-W-C2	76.2(2)	W-C2-O2	176.8(5)
C1-W-C3	76.0(2)	W-C3-O3	176.6(5)
C2-W-C3	109.1(2)	O4-C4-O5	124.3(5)
C1-W-Se	132.10(16)	Se-C4-O4	128.6(4)
C2-W-Se	75.50(15)	Se-C4-O5	107.0(4)
C3-W-Se	77.89(15)	C4-O5-C5	115.6(4)
C4-Se-W	105.39(17)	O5-C5-C6	113.5(5)
W-C1-O1	177.5(5)	C5-C6-Cl	112.6(4)

Tab. 4.11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] für **10**

W-C1	198.9(8)	C1-O1	114.8(9)
W-C2	199.2(8)	C2-O2	115.6(8)
W-C3	202.4(8)	C3-O3	112.4(9)
W-cp(Zentrum)	199.6(3)	C4-O4	118.2(8)
W-Se	262.49(8)	C4-O5	136.8(8)
Se-C4	191.6(7)	O5-C5	142.6(9)

C1-W-C2	75.0(3)	W-C1-O1	175.2(7)
C1-W-C3	109.7(3)	W-C2-O2	176.8(6)
C2-W-C3	76.2(3)	W-C3-O3	174.6(7)
C1-W-Se	76.0(2)	O4-C4-O5	124.7(6)
C2-W-Se	131.6(2)	Se-C4-O4	128.8(5)
C3-W-Se	78.3(2)	Se-C4-O5	106.6(5)
C4-Se-W	103.9(2)	C4-O5-C5	116.9(6)

4.6 Struktur und Darstellung von Z-3-Brom-2-[(^{tert}butoxycarbonyl)amino]-3-phenyl-acrylsäure- ethylester (Z-EtOC(O)C(=CBrPh)NH^tBOC) (**21**)

4.6.1 Synthese und Analytik

Im Rahmen der Untersuchungen zur Reaktivität metallorganischer Selenolate gegenüber Aminosäurehalogeniden sollten die Nukleophile mit L-Phenylbromalanin umgesetzt werden. Bei der Bromierung des geschützten L-Phenylalanins mit N-Bromsuccinimid (NBS) wird jedoch statt des entsprechenden L-Phenylbromalanins zunächst 3-Brom-2-[(^{tert}butoxycarbonyl)imino]-3-phenyl-propionsäure-ethylester (**20**) isoliert (Abb. 4.26).

Dies könnte auf eine zweifache Bromierung der Aminosäure in α - und β -Position zurückzuführen sein. Das auf diesem Weg entstandene Molekül könnte dann unter Eliminierung von Bromwasserstoff zu **20** weiter reagieren. **20** ist ¹H-, ¹³C-NMR- und massenspektroskopisch untersucht worden. Geschützte β -Brom- α -iminosäuren lassen sich aus den entsprechenden α,β -Didehydroaminosäuren durch Oxidation mit NBS darstellen. Diese Verbindungen sind nicht stabil, können jedoch mit Triethylamin unter Racemisierung in das korrespondierende, stabile Acrylsäuretautomer überführt werden.^[123] Diese Tautomerisierung erfolgt bei **20** unter Bildung von Z-3-Brom-2-[(^{tert}butoxycarbonyl)amino]-3-phenyl-acrylsäure-ethylester (**21**) ohne Zugabe eines basischen Katalysators im Zuge der Kristallisation bei Raumtemperatur innerhalb von ca. 16 Stunden in quantitativer Ausbeute. Vergleichbare Ergebnisse wurden allgemein für Iminosäuren mit aciden Protonen in der β -Position beobachtet.^[124] Das Acrylsäurederivat **21** ist ¹H-, ¹³C-NMR- und massenspektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht worden. Weiterhin konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

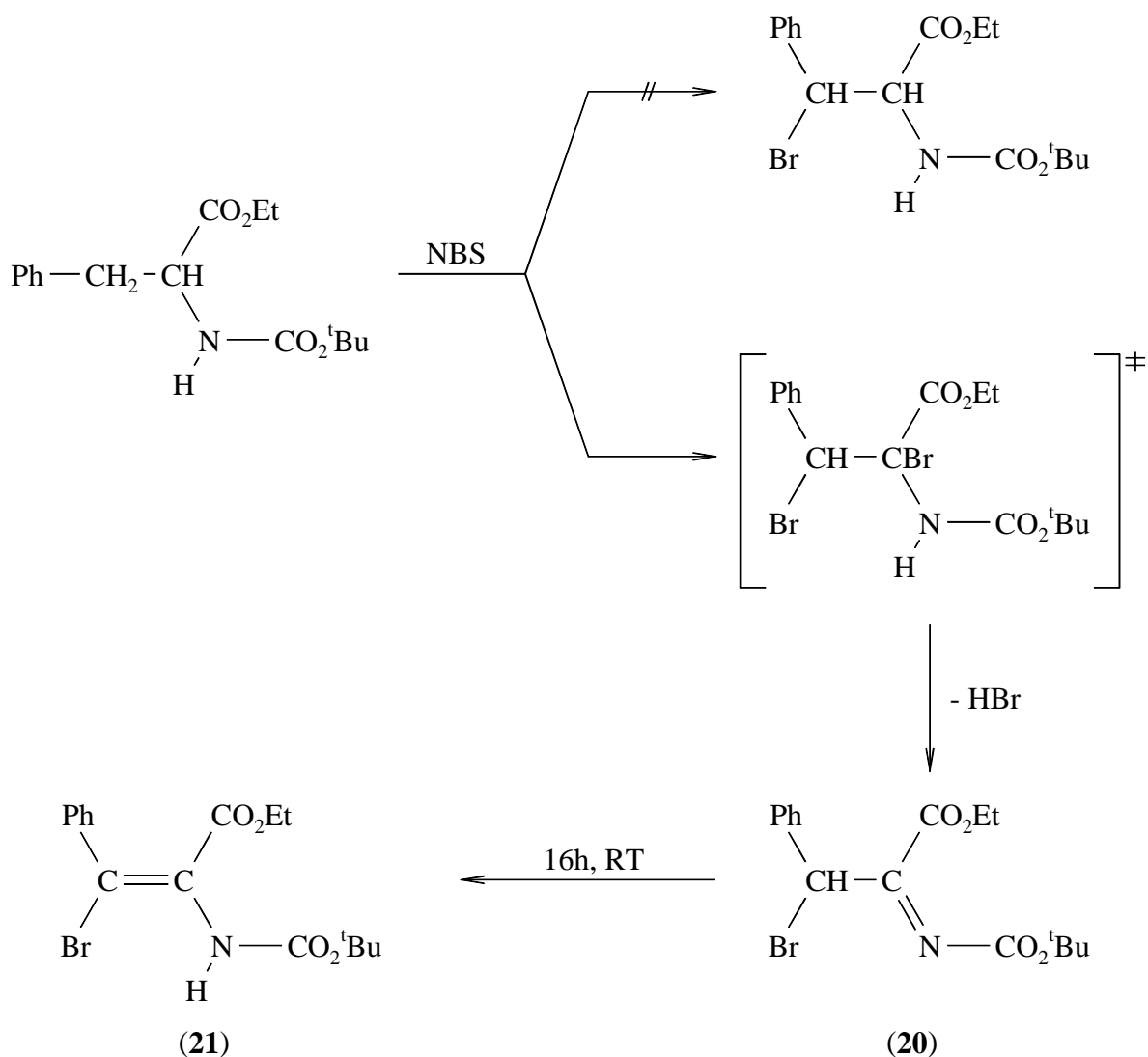


Abb. 4.26: Synthese von Z-3-Brom-2-[(*tert*butoxycarbonyl)amino]-3-phenyl-acrylsäure-ethylester (**21**)

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **20** und **21** zeigen alle für die Verbindungen erwarteten Resonanzen. Die chemischen Verschiebungen stimmen dabei gut mit den entsprechenden Daten aus der Literatur überein (siehe Tab. 4.12).

Von **20** konnte auf Grund der geringen Stabilität keine Elementaranalyse angefertigt werden; die experimentell bestimmten prozentualen Anteile bei der Elementaranalyse von **21** zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten.

Tab. 4.12: Ausgewählte chemische Verschiebungen im ^1H - und ^{13}C -NMR (CDCl_3) von **20**, **21** und zwei Vergleichsverbindungen aus der Literatur

	Atom	$\text{R}^1\text{OC(O)CC(=NC(O)OR}^2\text{)CHBrPh}$		$\text{Z-R}^1\text{OC(O)C(NHC(O)OR}^2\text{)CBrPh}$	
		$\text{R}^1 = \text{Et}; \text{R}^2 = \text{tBu}$	$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$	$\text{R}^1 = \text{Et}; \text{R}^2 = \text{tBu}$	$\text{R}^1 = \text{Et}; \text{R}^2 = \text{Me}$
		20 , [ppm]	[124], [ppm]	21 , [ppm]	[125], [ppm]
^{13}C	C_1	158.63	161.0	162.91	162.8
	C_α	158.53	158.2	137.70	129.3
	C_β	53.41	48.2	104.42	113.1
	NCO	157.93	158.4	151.98	153.6
^1H	C_βH	5.34	6.13	—	—
	NH	—	—	6.48	6.73

C_1 : C-Atom der Carbonsäurefunktion der Aminosäure

Das Massenspektrum (CI) von **20** zeigt als Molekülpeak das Signal der reinen und der protonierten Verbindung und den Peak des NH_4^+ -Addukts mit relativen Intensitäten von 6, 16 bzw. 64 % gegenüber dem Signal höchster Intensität (100 %) des Aromatenfragments $[\text{C}_4\text{H}_4]^+$. Darüber hinaus werden noch Signale von Fragmenten mit größerer Masse beobachtet, die eindeutig das Isotopenmuster für zwei Bromatome zeigen. Diese sind vermutlich auf Fragmente ausgehend vom Dimer der Verbindung (vgl. Röntgenstruktur und CI von **21**) zurückzuführen. Im Fall der energiereicheren elektrischen Ionisierung (EI) sind diese Signale nicht zu beobachten. Im Massenspektrum (CI) von **21** wird das NH_4^+ -Addukt der dimerisierten Verbindung (vgl. Röntgenstruktur) als Signal höchster Masse detektiert (24 %). Der Molekülpeak wird in protonierter Form (relative Intensität 49 %) und als NH_4^+ -Addukt mit einer Intensität von 92 % beobachtet. Das Signal höchster Intensität ist das monomere NH_4^+ -Addukt nach einer für Carbonsäureester charakteristischen Abspaltung von C_4H_8 aus der $^{\text{tert}}$ Butyl-Gruppe.

4.6.2 Kristallstruktur von $\text{Z-EtOC(O)C(=CBrPh)NH}^t\text{BOC}$ (**21**)

Einkristalle von $\text{Z-EtOC(O)C(=CBrPh)NH}^t\text{BOC}$ (**21**) entstanden in Form großer farbloser Prismen durch Überschichten einer gesättigten Lösung in Diethylether mit Petroleumbenzin 30/70 bei Raumtemperatur. **21** kristallisiert mit einem Molekül pro asymmetrischer Einheit in der triklinen Raumgruppe P-1.

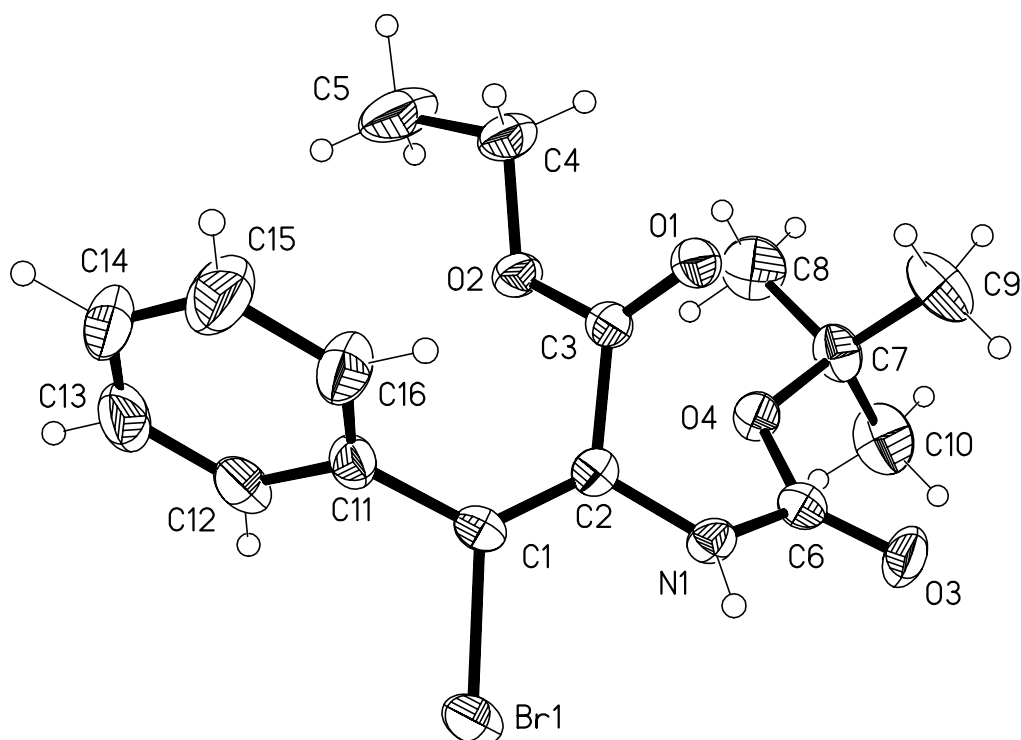


Abb. 4.27: Kristallstruktur von $Z\text{-EtOC(O)C(=CBrPh)NH}^t\text{BOC}$ (**21**), asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffradien willkürlich.

Obwohl bereits einige α,β -ungesättigte β -Halogen-Aminosäuren mit unterschiedlichen Schutzgruppen synthetisiert wurden, sind bislang von dieser Verbindungsklasse keine Röntgenstrukturen bestimmt worden. Dies liegt in der Tatsache begründet, daß diese Verbindungen auch in reiner Form häufig als Öl auftreten. Aus diesem Grund erfolgen die Vergleiche der ermittelten Strukturparameter mit allgemeinen Literaturwerten.

Zentrales Element der Struktur ist die eigentliche Didehydroamino­säure mit der Doppelbindung zwischen dem α - und dem β -Kohlenstoffatom. Naturgemäß sind die Atome Br1, C11, C1 bis C3 und N1 coplanar angeordnet. Die mittlere Abweichung von der durch diese Atome gelegten idealen Ebene beträgt 4.2 pm; den größten Abstand weist N1 mit 6.5 pm auf. Die Ebene des Phenylrings ist gegen diese Ebene um 54.6° gekippt. An Hand der z. T. schon relativ deutlichen Abstände zur idealen Ebene durch das Doppelbindungssystem und der um bis zu 7° vom idealen Wert von 120° abweichenden Winkel innerhalb dieses Systems wird deutlich, daß dieses Strukturelement entlang der C1-C2-Bindung leicht verdreht ist. Dies könnte auf den teilweise erheblichen sterischen Anspruch der an dieses Element gebundenen Reste zurückzuführen sein. Die Länge der C1-C2-Bindung entspricht mit

132.1(3) pm dem allgemeinen Literaturwert für diesen Bindungstyp von 133.1 ± 0.9 pm.^[120] Das gleiche gilt für die Br1-C1-Bindung mit 191.8(3) pm gegenüber 188.3 ± 1.5 pm als allgemeinem Literaturwert.^[120] Die C2-N1-Bindung ist mit 140.1(3) pm nur wenig kürzer als der allgemeine Literaturwert von 141.6 ± 1.8 pm für Csp^2 -NR₂-Bindungen mit pyramidalem Stickstoff und deutlich länger als der entsprechende Betrag für planaren Stickstoff mit 135.5 ± 1.4 pm.^[120] Da in dieser Struktur das Stickstoffatom jedoch annähernd planar koordiniert ist (siehe unten), wird deutlich, daß die Bindung merklich gestreckt ist. Die beiden übrigen Bindungen des zentralen Strukturelements zeigen keinerlei auffällige Beträge.

Das Stickstoffatom zeigt eine nahezu planare Koordination: Die Atome N1, H1, C2 und C6 liegen mit einer mittleren Abweichung von 2.2 pm in einer Ebene. Während die Atome H1 (+1.9 pm), C2 (+1.3 pm) und C6 (+1.3 pm) oberhalb der idealen Ebene liegen, befindet sich N1 4.5 pm unterhalb der Ebene. Es liegt also nur eine angedeutete pyramidale Koordination mit dem freien Elektronenpaar in der apikalen Position vor; das freie Elektronenpaar ist stereochemisch nahezu inaktiv. Auf Grund der Bindungswinkel an N1 zwischen 115.8° (H1-N1-C6) und 125.6(3)° (C2-N1-C6) wird jedoch der überwiegende Anteil der planaren Koordination deutlich. Die N1-C6-Bindung ist mit 137.2(3) pm etwas kürzer als eine normale Einfachbindung (vgl. oben), jedoch noch deutlich länger als eine Doppelbindung. Demgegenüber ist die C6-O3-Bindung mit 120.6(3) pm ca. 1 pm länger als in Carbonsäureestern.^[120] Die planare Koordination des Stickstoffs und die beiden diskutierten Bindungslängen lassen einen geringen Doppelbindungsanteil bei der N1-C6-Bindung und somit einen geringen Einfachbindungsanteil bei der C6-O3-Bindung vermuten. Dennoch werden die Werte wie sie bei Lactamen, in denen das freie Elektronenpaar des Stickstoffs eindeutig delokalisiert zwischen Stickstoff und der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung vorliegt, auftreten (C-O: 124.0 ± 0.3 pm und C-N: 133.4 ± 0.6 pm) nicht erreicht.^[120]

Tab. 4.13: Wasserstoffbrückenbindungen für **21** [pm] und [°]

D–H...A	D–H	H...A	D...A	<(DHA)
N1–H1...O1 ^{#1}	87(2)	219(3)	303.5(3)	162(2)
C4–H4B...O1 ^{#2}	99	258	356.1(4)	170.4
C16–H16...O3 ^{#1}	95	233	320.4(4)	152.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x, -y + 1, -z; #2 -x - 1, -y + 1, -z

Zwei Moleküle dieser Verbindung werden im Kristallverband durch insgesamt vier intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu Dimeren verbunden. Das Wasserstoffatom

an N1 bildet eine klassische Wasserstoffbrückenbindung zu O1. Die zweite Verbindung stellt eine nicht-klassische Wasserstoffbrücke zwischen C16, H16 und O3 dar. Eine weitere nicht-klassische Wasserstoffbrücke, die C4 über H4B mit O3 verbindet, verknüpft die Moleküle in einer Kette entlang der X-Y-Ebene.

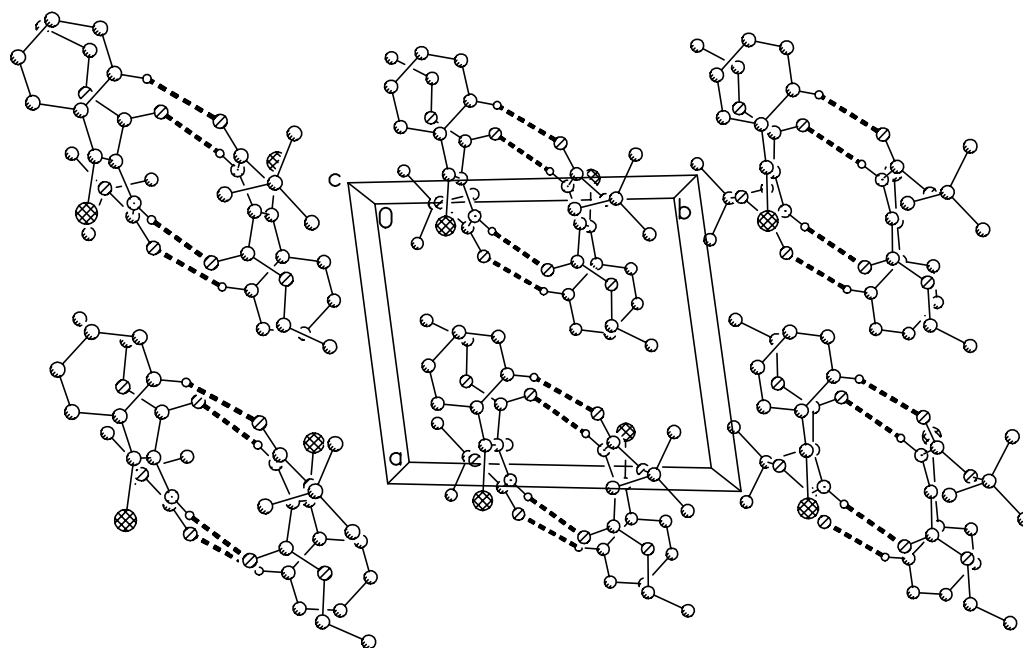


Abb. 4.28: Packungsbild von Z-EtOC(O)C(=CBrPh)NH^tBOC (**21**), Blick auf die xy-Ebene.
Der Übersichtlichkeit halber ohne nicht verbrückende Wasserstoffatome,
Atomradien willkürlich.

Tab. 4.14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **21**

Br1-C1	191.8(3)	C6-O4	134.1(3)
C1-C2	132.1(3)	O4-C7	148.4(3)
C1-C11	148.5(4)	C7-C8	150.8(4)
C2-N1	140.1(3)	C7-C9	151.9(4)
C2-C3	151.2(4)	C7-C10	151.7(4)
C3-O1	120.2(3)	C11-C12	138.5(4)
C3-O2	132.9(3)	C12-C13	138.8(4)
O2-C4	143.3(3)	C13-C14	137.4(4)
C4-C5	148.8(4)	C14-C15	137.4(4)
N1-C6	137.2(3)	C15-C16	138.7(4)
C6-O3	120.6(3)	C16-C11	138.2(4)

C2-C1-C11	127.2(3)	C6-O4-C7	120.4(2)
C2-C1-Br1	117.9(2)	O4-C7-C8	102.0(2)
C11-C1-Br1	114.69(18)	O4-C7-C10	110.2(2)
C1-C2-N1	124.1(3)	C8-C7-C10	110.9(3)
C1-C2-C3	120.9(3)	O4-C7-C9	108.8(2)
N1-C2-C3	114.8(2)	C8-C7-C9	111.7(3)
O1-C3-O2	125.7(3)	C10-C7-C9	112.8(3)
O1-C3-C2	123.9(3)	C16-C11-C12	119.3(3)
O2-C3-C2	110.4(2)	C16-C11-C1	120.4(3)
C3-O2-C4	117.1(2)	C12-C11-C1	120.3(3)
O2-C4-C5	105.6(2)	C11-C12-C13	120.0(3)
C6-N1-C2	125.6(3)	C12-C13-C14	120.6(3)
O3-C6-O4	126.7(3)	C13-C14-C15	119.5(3)
O3-C6-N1	123.2(3)	C14-C15-C16	120.5(3)
O4-C6-N1	110.1(3)	C15-C16-C11	120.1(3)

Kapitel 5

Umsetzung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ " mit organischen Elektrophilen

5.1 Einleitung und Kenntnisstand

Im Gegensatz zu " $\text{M}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}$ und K), das bereits mit einer Reihe von organischen Elektrophilen umgesetzt wurde (s. Kap. 4), ist " $\text{M}'_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ " ($\text{M}' = \text{Li}$ und Na) bisher lediglich mit einigen Vertretern der folgenden, für nukleophile Substitutionen aktivierten Klassen umgesetzt worden: Benzylische Halogenverbindungen (Benzylchlorid), Carbonsäurechloride (Benzoylchlorid) und Chloroformiate (Methylchloroformiat und Phenylchloroformiat).^[047] Bei diesen Umsetzungen bilden sich die entsprechenden Bis[(μ -organoselenolato)tetracarbonylmangan(I)]-Komplexe in moderaten bis guten Ausbeuten (Abb. 5.1).

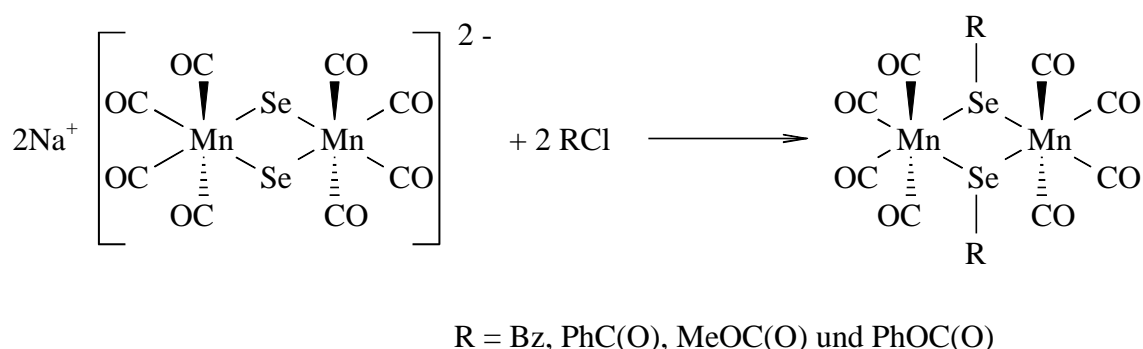


Abb. 5.1: Umsetzung von " $\text{Li}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ " mit organischen Elektrophilen^[047]

Die Selenolate vom Typ " $\text{M}'_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ " ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}$) sind im Gegensatz zu " $\text{M}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) aber auch im Vergleich mit dem ebenfalls zweikernigen, jedoch mit einer *Butterfly*-Anordnung des zentralen Fe_2Se_2 -Vierrings vorliegenden $\text{M}'_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Se})_2](\text{Fe-Fe})$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{K}$)^[048], mit zwei- oder mehrfach funktionalen organischen Elektrophilen nur beschränkt umsetzbar. Der Grund dafür liegt in der planaren Geometrie des zentralen Mn_2Se_2 -Fragments. Bei Elektrophilen mit einer relativ starren planaren Geometrie wie z.B. *p*-Xylyldihalogeniden ist im Fall einer Reaktion die Bildung von zweikernigen Komplexen nahezu ausgeschlossen. Statt dessen ist die Bildung von Oligomeren oder Polymeren zu erwarten. Die Anordnung der nukleophilen Selenatome innerhalb des $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ -Anions, bei dem sie im Vergleich zu " $\text{M}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " durch die $[\text{Mn}(\text{CO})_4]$ -Reste im gewissen Maße sterisch abgeschirmt werden, könnte sich weiterhin auf die Reaktivität, vor allem gegenüber sterisch selbst anspruchsvolleren Elektrophilen auswirken.

In diesem Teil der Arbeit sollen die Kenntnisse über die Reaktivität von $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ gegenüber elektrophilen organischen Halogenverbindungen vertieft werden. Dabei werden organische Elektrophile mit sterisch etwas anspruchsvolleren Resten, mit mehreren Halogenatomen in identischer und unterschiedlicher chemischer Umgebung, sowie zwei neue Klassen von Elektrophilen (Chlormethylsilane und bromierte Aminosäuren), als Edukte eingesetzt. Auf der Grundlage dieser Experimente sollen die nukleophilen Eigenschaften von $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ bei der Bildung von Bis[(μ -organoselenolato)tetracarbonylmangan(I)]-Komplexen exakter charakterisiert und damit das Potential des Selenolats zur Bildung dieser Komplexe bestimmt werden. Die im Zuge dieser Umsetzungen erhaltenen Übergangsmetall-Selenolato-Komplexe werden auf ihre Eigenschaften in fester Phase und in der Gasphase, sowie ihre Eigenschaften in Lösung untersucht.

5.2 Diskussion der Umsetzungen

Bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen gelten die in Kapitel 4.2.1 gemachten Anmerkungen bezüglich der Nukleophilie und der Basizität von $\text{M}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) entsprechend auch für $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$. Die Wahl des Lösungsmittels für die durchgeführten Reaktionen fällt, wie bei den NG-VI-Selenolaten unter Abwägung zwischen möglichst großer Polarität und damit Löslichkeit und Reaktivität des Nukleophils einerseits und geringer Reaktivität des Nukleophils gegenüber dem Lösungsmittel andererseits, auf THF, das bereits bei der Darstellung der Selenolate Verwendung findet. Der Vorteil der *Eintopf*-Reaktion bleibt damit erhalten. Die Umsetzungen erfolgen bei Raumtemperatur, indem das Selenolat vorgelegt wird und die monofunktionalen Halogenverbindungen und die Elektrophile mit zwei Halogenatomen unterschiedlicher Reaktivität im Überschuß hinzugegeben werden. Die Umsetzungen mit bifunktionalen Halogeniden erfolgen in gleicher Weise unter Einhaltung der Stöchiometrie. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt, und die Reaktionen werden nach maximal 15 Stunden abgebrochen. Anschließend wird der Reaktionsansatz säulenchromatographisch aufgearbeitet. Von dieser allgemeinen Vorschrift abweichende Durchführungen werden bei den einzelnen Substanzklassen beschrieben.

5.2.1 Carbonsäurechloride

Die auf Grund ihrer starken Elektrophilie für nukleophile Substitutionen aktivierten Carbonsäurechloride Phenylelessigsäurechlorid und Chloressigsäurechlorid werden im Überschuß mit $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ umgesetzt. Im Fall der Reaktion mit dem relativ voluminösen Phenylelessigsäurechlorid bildet sich $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ (**17**) in moderater Ausbeute (Abb. 5.1). Eine sterische Hinderung scheint bei einem organischen Rest dieser Größe noch nicht aufzutreten. Als Nebenprodukt der Reaktion können im Zuge der säulenchromatographischen Trennung des Produktgemisches Spuren von $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$

nachgewiesen werden. Die Herkunft der ursprünglichen Ausgangsverbindung, möglich wären unvollständige Reduktion bei der Darstellung des Metallats oder erneute Bildung der Carbonylverbindung aus dem Selenolat, ist nicht geklärt. Da das Reduktionsmittel bei der Darstellung des Carbonylats im Überschuß eingesetzt wird und die Mengen an isoliertem $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ bei den einzelnen Umsetzungen stark variieren (s.u.), erscheint eine erneute Bildung der Verbindung im Reaktionsverlauf wahrscheinlicher.

$[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ (**17**) ist in amorpher Form orangefarben, in kristalliner Form von roter Farbe. Unter Schutzgas ist die Verbindung über mehrere Monate stabil, an der Luft zersetzt sie sich innerhalb einiger Tage unter Abscheidung roten Selens. (Zur Synthese von vergleichbaren Acylselenolato-Komplexen siehe Kap. 4.2.1.).

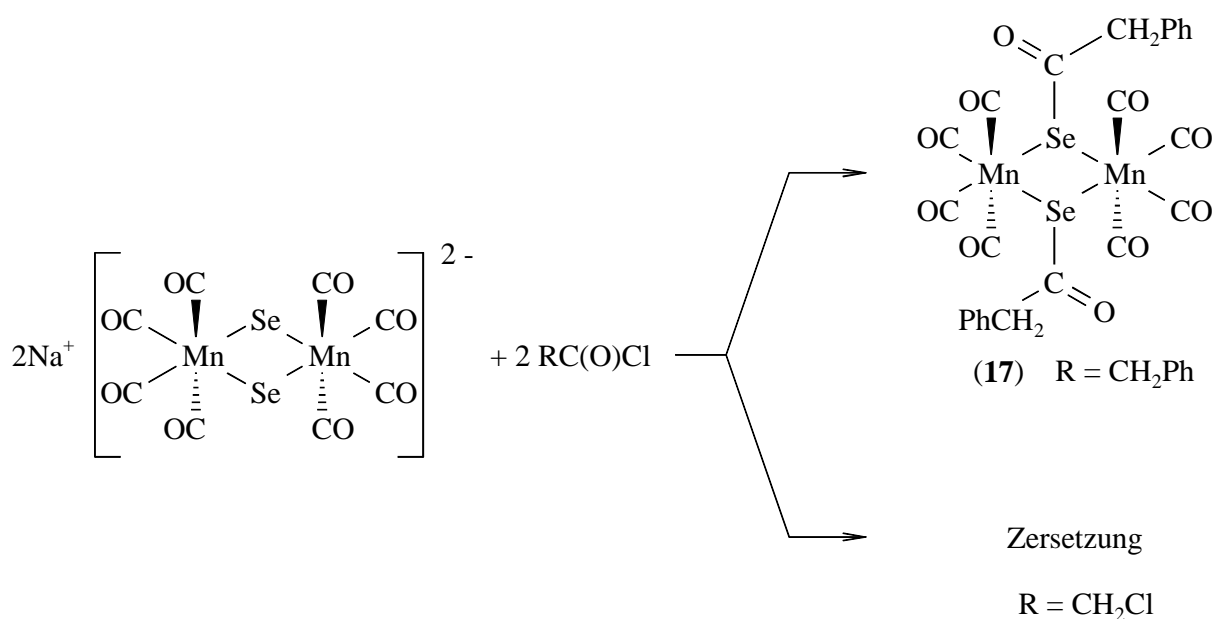


Abb. 5.2: Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ mit $\text{RC}(\text{O})\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$, CH_2Cl)

Bei der Umsetzung mit Chloressigsäurechlorid kommt es nicht zur Bildung des entsprechenden Acylselenolatokomplexes. Eine Substitution des an den Methylenkohlenstoff gebundenen Chlors oder eine Polymerisation bzw. Oligomerisierung durch abwechselnde Substitution der beiden unterschiedlichen Chloratome wird ebenfalls nicht beobachtet. Während der gesamten Reaktionszeit bleibt die Farbe der Reaktionslösung dunkel rotbraun, und die Dünnschichtchromatographie zeigt keinerlei Umsatz. Die säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches liefert als identifiziertes Hauptprodukt in ca. 20 %iger Ausbeute $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (s.o.).

Im Fall der Reaktion von $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ mit einer stöchiometrischen Menge Di(4-chlorcarbonylbenzolsulfonyl)methylamin, einem bifunktionalen Säurechlorid mit dem die Überbrückung des Mn_2Se_2 -Vierrings möglich erscheint, gelingt die Darstellung des

Acylselenolato-Komplexes nicht (Abb.5.3). Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf zunächst 40 °C führt ebenfalls nicht zu einer Umsetzung. Wird die Reaktionslösung unter Rückfluß erhitzt, so beginnt sich nach kurzer Zeit graues Selen abzuscheiden. Dieses Reaktionsverhalten steht in deutlichem Gegensatz zu der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit dem bifunktionalen Acylchlorid, bei der sich sowohl das Selenolat als auch das Chlorid unter SO₂-Entwicklung spontan zersetzen.

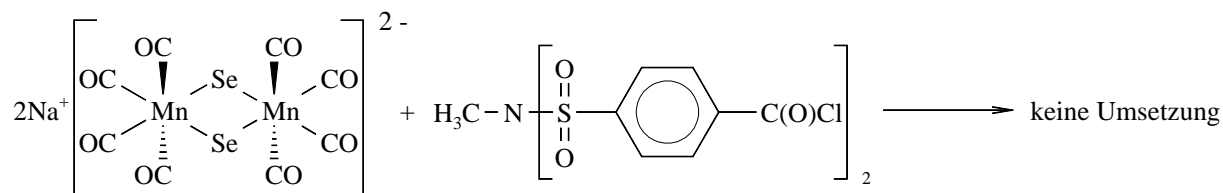


Abb. 5.3: Umsetzung von "Na₂[Mn₂(CO)₈(μ-Se)₂]" mit Di(4-chlorocarbonylbenzolsulfonyl)methylamin

5.2.2 Chloroformiate

Die Umsetzung von "Na₂[Mn₂(CO)₈(μ-Se)₂]" mit ^{sec}Butylchloroformiat und Chlorethylchloroformiat führt bei beiden Reaktionen in guten Ausbeuten zu den korrespondierenden Bis[(μ-organoselenolato)tetracarbonylmangan(I)]-Komplexen (Abb. 5.4). Bei der Reaktion mit ^{sec}Butylchloroformiat wirkt sich eine potentielle sterische Hinderung des Restes in keiner Weise aus: Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist die höchste bislang bei der Umsetzung von "Na₂[Mn₂(CO)₈(μ-Se)₂]" mit einem Elektrophil beobachtete. Im Fall der Umsetzung mit Chlorethylchloroformiat kann wie bei der Reaktion mit Chloressigsäurechlorid weder eine reine Substitution des alkyischen Chlors noch eine Oligomerisierung oder eine Polymerisation beobachtet werden. Als Nebenprodukt treten bei beiden Reaktionen Spuren von [Mn₂(CO)₁₀] auf.

[Mn(CO)₄(μ-SeC(O)O^{sec}Bu)]₂ (**18**) und [Mn(CO)₄(μ-SeC(O)O(CH₂)₂Cl)]₂ (**19**) sind in amorpher Form orangefarben, in kristalliner Form von roter Farbe. Unter Schutzgas sind beide Verbindungen über mehrere Monate stabil, an der Luft zersetzen sie sich innerhalb einiger Wochen, wobei rotes Selen abgeschieden wird. Neben den beiden oben angeführten Komplexen und den in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Verbindungen sind **18** und **19** die einzigen Substanzen in der Klasse der O-Organylselenocarbonato-Se-Komplexe. Eine ausführliche Erläuterung der Gründe dafür findet sich in Kapitel 4.2.1.

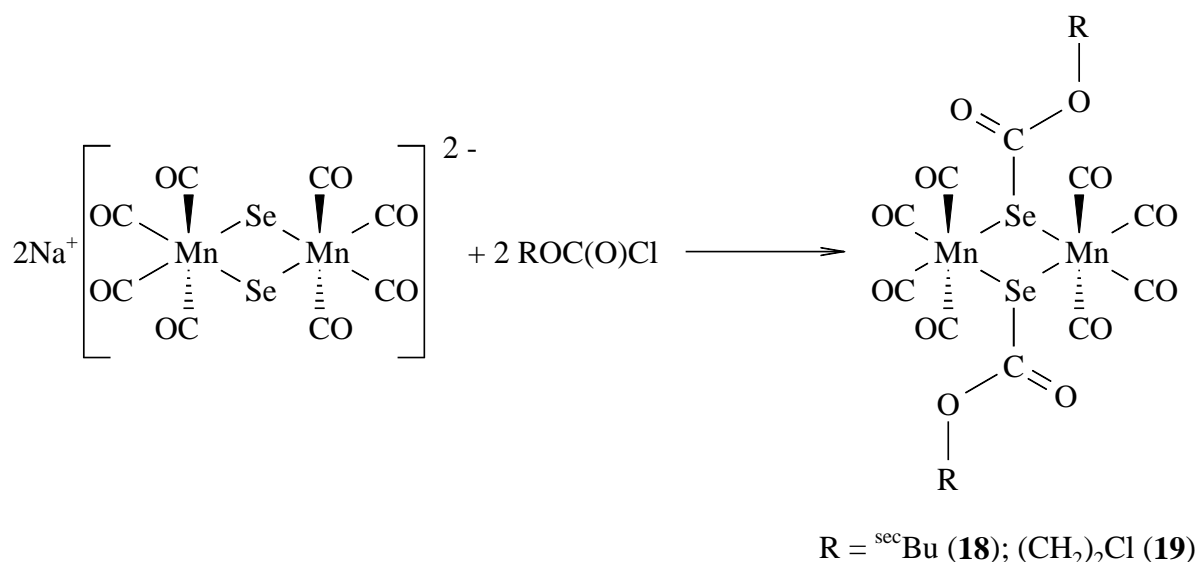


Abb. 5.4: Umsetzung von "Na₂[Mn₂(CO)₈(μ-Se)₂]" mit ROC(O)Cl (R = ^{sec}Bu, (CH₂)₂Cl)

5.2.3 Chlormethylsilane

Die Umsetzungen von "Na₂[Mn₂(CO)₈(μ-Se)₂]" mit einem Überschuß Chlormethyltrimethylsilan bzw. mit einer stöchiometrischen Menge Bis-(chlormethyl)-dimethylsilan, beide organischen Halogenverbindungen sind im gewissen Maße für nukleophile Substitutionen aktiviert, erfolgen zunächst bei Raumtemperatur (Abb. 5.5). Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden ist bei beiden Umsetzungen keinerlei Umsatz zu beobachten. Daraufhin wird die Reaktionstemperatur auf 40 °C erhöht, ohne daß die Reaktionskontrolle durch Dünnschichtchromatographie oder die Farbe der Reaktion einen Hinweis auf eine einsetzende Reaktion liefern. Auf eine weitere Erhöhung der Temperatur wird auf Grund der geringen thermischen Stabilität des Selenolats verzichtet.

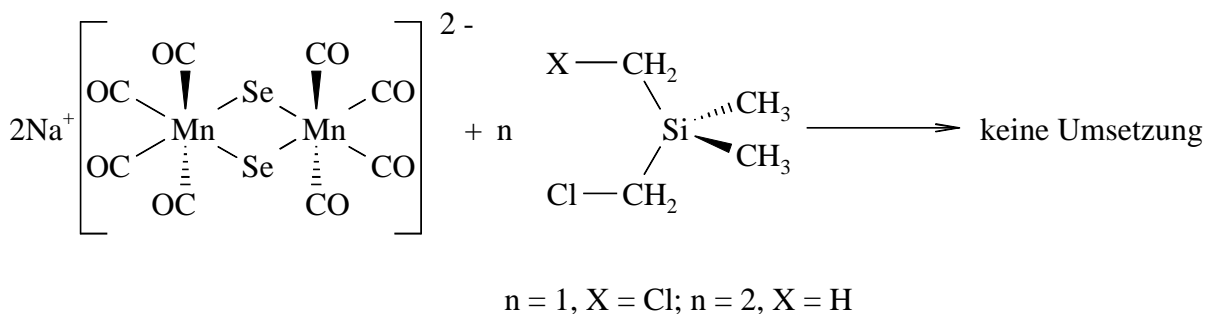


Abb. 5.5: Umsetzung von "Na₂[Mn₂(CO)₈(μ-Se)₂]" mit Chlormethylsilanen

Die Aufarbeitung der Produktgemische liefert als einzige identifizierte Verbindung [Mn₂(CO)₁₀] mit einer Ausbeute von jeweils ca. 15 %; die entsprechenden monomeren Selenolato-Komplexe oder Oligo- bzw. Polymere bei der Umsetzung von Bis-(chlormethyl)-dimethylsilan werden nicht beobachtet. Das Scheitern der Umsetzung könnte einerseits in der

verhältnismäßig geringen Elektrophilie der Chlorverbindungen oder andererseits in der zu geringen Nukleophilie des Selenolats begründet liegen.

5.2.4 Geschütztes α -Bromglycin

Die Reaktion von $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ mit α -Brom-N-^{tert}butoxycarbonylglycinethylester verläuft analog zu der entsprechenden Reaktion von $\text{Na}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ (M = Mo, W) mit dem Aminosäurebromid (Abb. 5.6). Auf Grund der hohen Reaktivität der Bromfunktion im geschützten α -Bromglycin wird das Selenolat vor der Zugabe des Bromids auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Unmittelbar nach Reaktionsbeginn färbt sich die Reaktionslösung intensiv rot, und nach ca. 15 Minuten scheint die Reaktion vollständig abgeschlossen zu sein. Die rote Färbung der Reaktionslösung ändert sich im Zuge des Aufarbeitung von rot zu braun. Dies geschieht entweder beim langsamen Erwärmen der Lösung ab einer Temperatur von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ oder während des Kristallisationsversuches bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb einer Stunde. Weder durch die Kristallisation noch durch eine säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches nach dem Auftauen können der korrespondierende Selenolato-Komplex oder andere metallorganische Verbindungen isoliert werden. Der Verlauf der Reaktion läßt wie bei der Umsetzung von $\text{Na}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ (M = Mo, W) den Schluß zu, daß sich der Selenolato-Komplex zunächst bildet, aber auf Grund der reaktiven α -Position der Aminosäure nur bei niedrigen Temperaturen stabil ist und somit nicht isoliert werden kann.

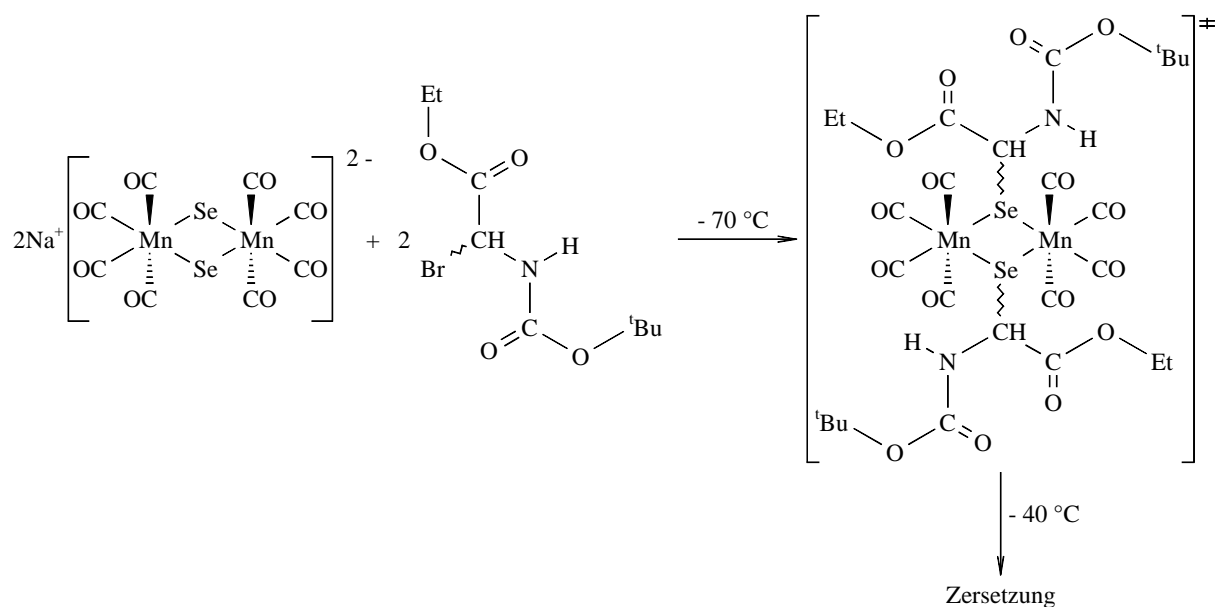


Abb. 5.6: Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ mit α -Brom-N-^{tert}butoxycarbonylglycinethylester

5.2.5 Zusammenfassung

Das metallorganische Selenolatanion $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ zeigt im Vergleich zu $\text{M}'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) ein teilweise abweichendes Reaktionsverhalten: Während die Selenolate vom Typ $\text{M}'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ glatt mit Chlormethyl-trimethylsilan und, wenn auch in mäßiger Ausbeute, mit Chloressigsäurechlorid reagieren, gelingt die entsprechende Umsetzung mit $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ nicht. Dagegen sind die Ausbeuten bei Reaktionen mit den für nukleophile Substitutionen stark aktivierten Chloroformiaten und mit Benzoylchlorid bei gleicher Reaktionszeit deutlich höher (siehe Tab. 5.1).

Tab. 5.1: Ausbeuten bei der Umsetzung von $\text{M}'_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ bzw. $\text{M}'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}$ und K) mit organischen Elektrophilen in Prozent

Elektrophil	$\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$	$\text{M}'[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$	$\text{M}'[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$	—	56 ^b	56 ^b
PhCH_2Cl	47 ^a	51 ^b	67 ^b
$\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$	61 ^a	37	52
$\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	42	42	56
$\text{ClCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Cl}$	—	19	23
$^{\text{sec}}\text{BuOC}(\text{O})\text{Cl}$	61	33	36
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{Cl}$	73	42	32

a: [047]; b: [046]

Auf Grund dieser Ergebnisse und da $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ bei der Umsetzung mit Di(4-chlorcarbonylbenzolsulfonyl)methylamin keine Zersetzung des Elektrophils bewirkt, könnte geschlossen werden, daß die NG-VI-Selenolate die stärkeren Nukleophile darstellen. Diese reagieren auch mit unreaktiveren Elektrophilen, gehen daher aber auch deutlich mehr Nebenreaktionen ein. Eine weitere Eigenschaft, die $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ von den NG-VI-Selenolaten unterscheidet, ist seine starre Geometrie. Bei den durchgeführten Umsetzungen gelingt es im Gegensatz zu $\text{M}'_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Se})_2](\text{Fe-Fe})$ ($\text{M}' = \text{Na}, \text{K}$)^[048] nicht, den Metall-Selen-Vierring zu überbrücken. Obwohl keine entsprechenden Verbindungen isoliert werden, besteht bei der Reaktion von $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ mit bifunktionalen organischen Elektrophilen die Möglichkeit der Oligo- oder Polymerisierung. In den übrigen

Eigenschaften weisen die verschiedenen Selenolate deutliche Übereinstimmung auf. So zeigen alle keine hohe Temperaturbeständigkeit, hohe Empfindlichkeit gegenüber Oxidation und erweisen sich gegenüber Versuchen ihre Reaktivität zu erhöhen als resistent.

5.3 Analytik der Bis[(μ -organoselenolato)tetracarbonyl-mangan(I)]-Komplexe

Alle drei neuen Komplexe sind ^1H -, ^{13}C -, ^{77}Se -NMR-, IR- und massenspektroskopisch (s. Kap. 5.4), sowie elementaranalytisch untersucht worden. Von allen Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen angefertigt werden, die in Kapitel 5.5 gesondert besprochen werden.

Die Bis[(μ -organoselenolato)tetracarbonyl-mangan(I)]-Komplexe **17** bis **19** sind bei Raumtemperatur fest und zeigen relativ großen Einfluß des am Selen gebundenen organischen Restes auf die Schmelztemperatur; Zersetzung der Verbindung unterhalb der Schmelztemperatur wird im Gegensatz zu einigen Komplexen vom Typ $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) in keinem Fall beobachtet.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe zeigen die erwarteten Resonanzen. Dabei sind, auf Grund von Spuren paramagnetischer Verunreinigungen bzw. paramagnetischer Zersetzungsprodukte, in den Protonenspektren die Signale sehr breit und somit die Multiplizitäten der einzelnen Resonanzen nicht aufgelöst. Die chemischen Verschiebungen zeigen keine Auffälligkeiten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ (**17**) führen die paramagnetischen Verunreinigungen ebenfalls zu Signalverbreiterungen, die einzelnen Resonanzen sind jedoch aufgelöst. Alle drei Komplexe zeigen für die insgesamt acht Carbonylgruppen nur zwei Resonanzen bei etwa 215 und 212 ppm. Auf Grund der Inversionssymmetrie der Komplexe (vgl. Strukturdiskussionen Kap. 5.5) wäre zu erwarten, daß jeweils nur zwei Carbonylgruppen magnetisch exakt äquivalente Umgebungen aufweisen. Die Unterschiede in der Umgebung aller in der Ebene des Mn_2Se_2 -Vierrings liegenden bzw. aller zu dieser Ebene senkrecht stehenden Carbonylgruppen sollten jedoch sehr gering ausfallen, so daß in den ^{13}C -NMR-Spektren nur zwei verschiedene Resonanzen beobachtet werden. Der Phenylacetylselenolato-Komplex (**17**) zeigt wie die entsprechenden Molybdän- und Wolfram-Komplexe eine deutliche Verschiebung der Carbonylkohlenstoff-Resonanz ($\text{C}=\text{O}$ im organischen Rest) zu Tiefem Feld. Diese fällt mit ca. 35 ppm gegenüber dem Säurechlorid jedoch um 5 ppm geringer aus als bei den NG-VI-Komplexen. Die Tieffeldverschiebung der Carbonylkohlenstoffatome bei den von Formiaten abgeleiteten Komplexen **18** und **19** ist mit 10 ppm gegenüber dem Chloroformiat ebenfalls um 6 ppm geringer als bei den entsprechenden NG-VI-Komplexen; der über Sauerstoff gebundene Rest ($^{\text{sec}}\text{Bu}$ bei **18** und $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ bei **19**) beeinflusst die chemische Verschiebung nicht.

Die chemische Verschiebung der Selenatome im ^{77}Se -NMR-Spektrum der Komplexe vom Typ $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeR})_2]$ wird deutlich durch den am Selen gebundenen organischen Rest und dessen elektronische Wirkung beeinflusst (Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Die chemischen Verschiebungen von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeR})_2]$ im ^{77}Se -NMR-Spektrum (Lösungsmittel: CDCl_3 ; Standard Me_2Se)

Verbindung	^{77}Se [ppm]	Verbindung	^{77}Se [ppm]
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ (17)	-150.9	$\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}^{\text{a}}$	-442.6
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}$ (18)	-233.7	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{Ph}^{\text{a}}$	-170.4
$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (19)	-221.7	$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{OMe}^{\text{a}}$	-232.9

a: [047]

Die größte Auswirkung auf die relative Lage der ^{77}Se -Resonanzen von **17**, **18** und **19** zueinander haben die unterschiedlichen induktiven Effekte der organischen Reste. Im Vergleich zum schwachen $-I$ -Effekt der Benzylgruppe weisen die Reste in **17**, **18** und **19** einen starken elektronenziehenden Einfluß auf, der am Selenatom eine positive Partialladung erzeugt und somit zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung der ^{77}Se -Resonanz führt. Durch den $+M$ -Effekt der OR-Gruppe wird dieser Einfluß z. T. kompensiert, so daß die Entschirmung des ^{77}Se -Kerns in **17** am stärksten ist.

Die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen weisen keinerlei Besonderheiten auf; die wesentlichen Daten befinden sich im Experimentellen Teil dieser Arbeit. Die experimentell bestimmten Elementaranalysen weisen eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten auf.

5.4 Massenspektroskopische Analytik

Die bislang synthetisierten Bis[(μ -organoselenolato)-tetracarbonylmangan(I)]-Komplexe sind ebenso wie die $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) massenspektroskopisch untersucht worden, ohne dabei eine genaue Analyse der Fragmentierung durchzuführen. Die Komplexe vom Typ $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeR})_2]$ zeigen im Prinzip die gleichen Fragmentierungen wie die entsprechenden NG-VI-Selenolato-Komplexe, daß heißt konkurrierende Abspaltung von CO , COSe , R und SeR mit der Möglichkeit des Übergangs in einen anderen Abbauweg unter Eliminierung des entsprechenden Fragments.

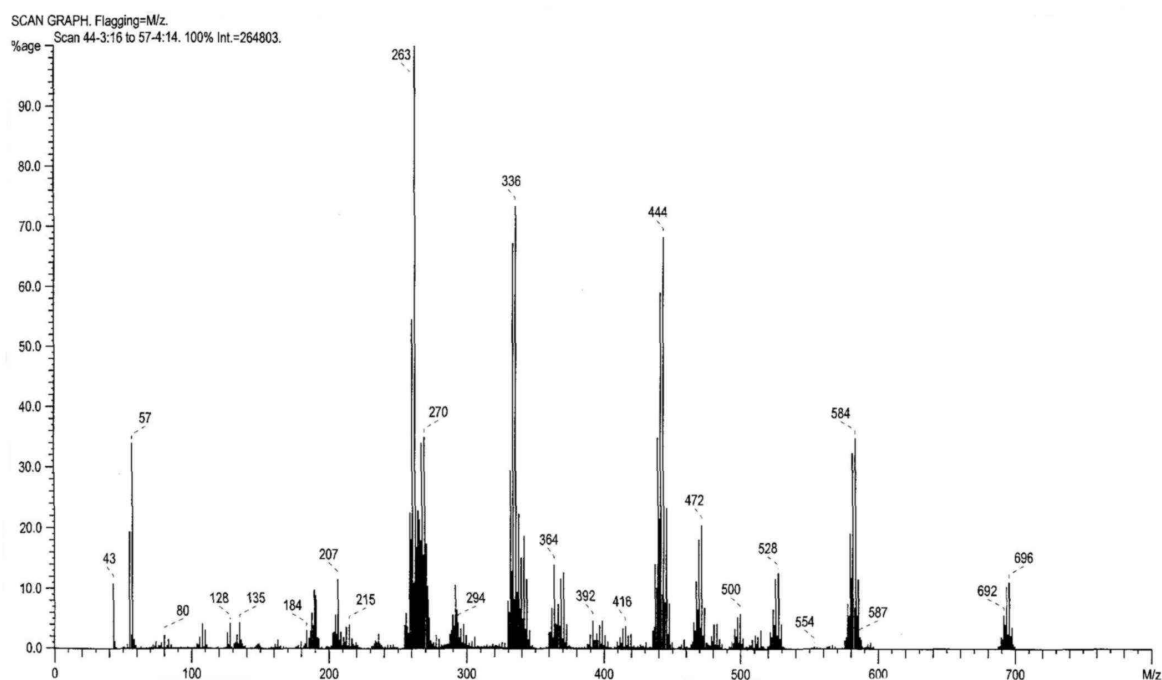


Abb. 5.7: Massenspektrum von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{O}^{\text{secBu}})_2]$ (**18**)

Auf Grund der Tatsache, daß es sich bei den Manganverbindungen um zweikernige Komplexe mit zwei identisch koordinierten Manganatomen handelt, ist die Anzahl der im Massenspektrum theoretisch beobachtbaren Massen-Peaks deutlich erhöht. Obwohl ein großer Teil der potentiellen Peaks überhaupt nicht oder nur mit Intensitäten unterhalb eines Prozents beobachtet wird, kommt es bei vielen Peaks auf Grund des breiten Isotopenmusters zur Superposition mit Signalen von Fragmenten anderer Abbauwege oder mit Peaks von doppelt ionisierten Fragmenten. Daher sind die in Tab. 5.3 aufgeführten relativen Intensitäten der Abbau-Fragmente z. T. nur Näherungswerte. Die im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Molybdän- und Wolframkomplexen deutlich geringeren relativen Intensitäten in den Spektren sind ebenfalls Ausdruck der konkurrierenden Fragmentierungswege: Die Peaks mit der höchsten relativen Intensität werden durch Superposition (**18** und **19**) gebildet oder entsprechen dem Ligandenfragment R' ($\text{R}' = \text{R} - \text{CO}$) (**17**). Abb. 5.7 zeigt das Massenspektrum von **18** und Abb. 5.8 zeigt eine Auswahl der wesentlichen Fragmentierungswege der Komplexe **17** bis **19**.

Die $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeR})_2]$ -Komplexe zeigen in den Massenspektren im Gegensatz zu den in Kapitel 4.4 diskutierten NG-VI-Selenolato-Komplexen, die zunächst eine Carbonylgruppe abspalten, keinen einheitlichen ersten Fragmentierungsschritt. Ausgehend vom bei allen drei Komplexen beobachteten Molekülionen-Peak **I** wird bei allen Verbindungen die Abspaltung des Restes R, die Abspaltung von COSe unter Bindung von R' an ein Manganatom und die Abspaltung des kompletten Selenolatliganden beobachtet.

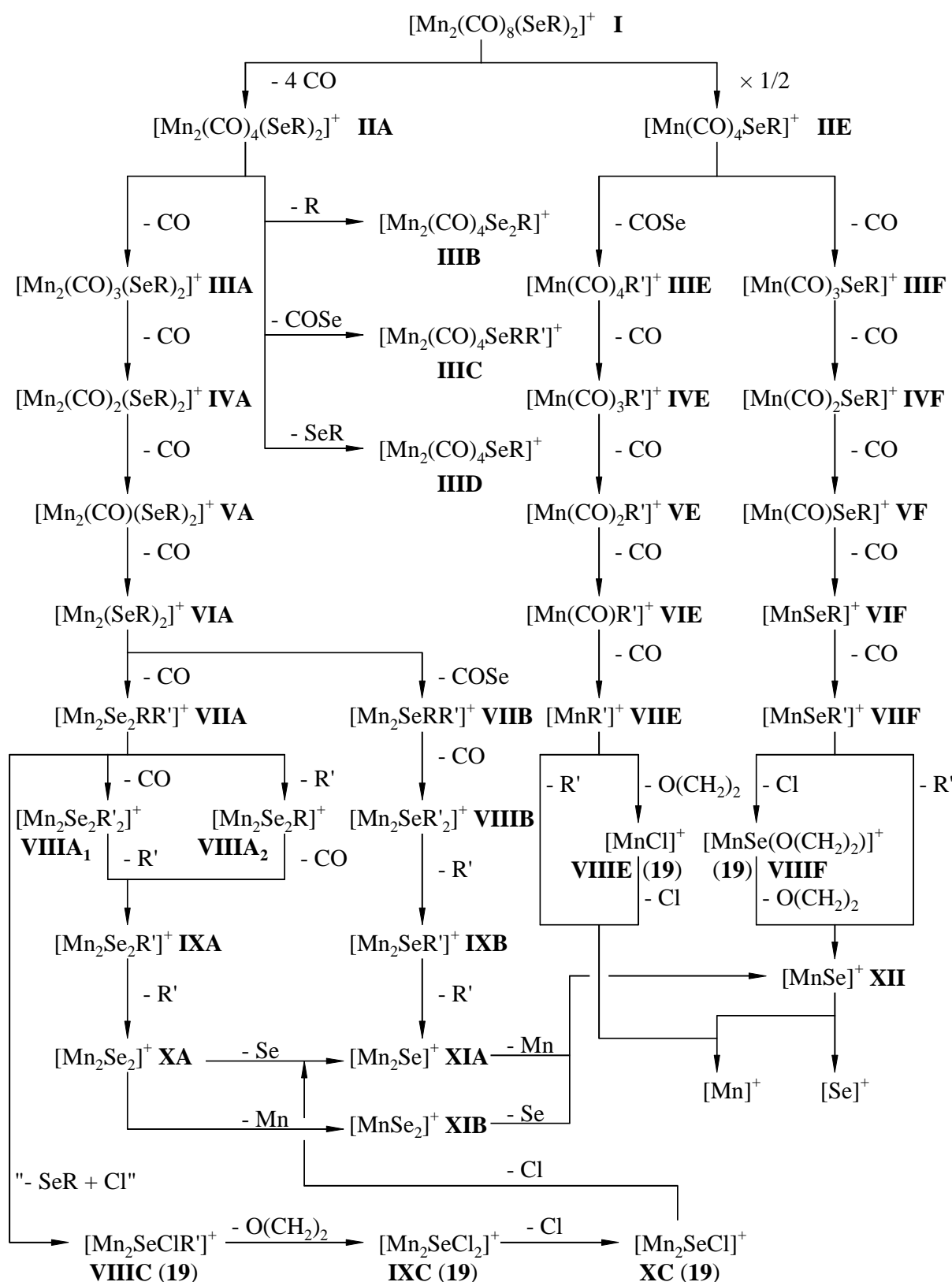


Abb. 5.8: Fragmentierungsmuster der Komplexe vom Typ $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeR})_2]_2$

Dabei kann das Fragment SeR nur bei **19**, die Reste R und R' vor allem bei **17** und das Fragment COSe bei **18** und **19** beobachtet werden. Diese Fragmentierungen spielen

ausgehend vom Molekülion mit relativen Intensitäten zwischen 0.1 und 2 % nur eine untergeordnete Rolle; daher werden die von diesen Fragmenten ausgehenden Abspaltungen im weiteren nicht diskutiert.

Tab. 5.3: Relative Intensitäten der Fragmente aus Abb. 5.8 und einiger ausgewählter abgespaltener Gruppen in Prozent (R' = R – CO; S = Superposition) für die Verbindungen **17** bis **19**

Fragment	17	18	19	Fragment	17	18	19
[Mn ₂ (CO) ₈ Se ₂ R ₂] ⁺ I	9	10	8	[Mn(CO) ₄ SeR] ⁺ IIIE	19	1	57
[Mn ₂ (CO) ₄ Se ₂ R ₂] ⁺ IIA	51	38	16	[Mn(CO) ₄ R'] ⁺ IIIE	6	1	1
[Mn ₂ (CO) ₃ Se ₂ R ₂] ⁺ IIIA	14	1	—	[Mn(CO) ₃ SeR] ⁺ IIIF	—	1	8
[Mn ₂ (CO) ₄ Se ₂ R] ⁺ IIIB	S	4	S	[Mn(CO) ₃ R'] ⁺ IVE	4	1	2
[Mn ₂ (CO) ₄ SeRR'] ⁺ IIIC	—	S	4	[Mn(CO) ₂ SeR] ⁺ IVF	17	10	15
[Mn ₂ (CO) ₄ SeR] ⁺ IIID	—	S	1	[Mn(CO) ₂ R'] ⁺ VE	3	3	10
[Mn ₂ (CO) ₂ Se ₂ R ₂] ⁺ IVA	—	12	2	[Mn(CO)SeR] ⁺ VF	22	S	29
[Mn ₂ (CO)Se ₂ R ₂] ⁺ VA	—	5	—	[Mn(CO)R'] ⁺ VIE	2	1	1
[Mn ₂ Se ₂ R ₂] ⁺ VIA	10	21	1	[MnSeR] ⁺ VIF	45	3	5
[Mn ₂ Se ₂ RR'] ⁺ VIIA	55	66	1	[MnR'] ⁺ VIIE	18	4	49
[Mn ₂ SeRR'] ⁺ VIIB	—	13	4	[MnSeR'] ⁺ VIIF	56	—	—
[Mn ₂ Se ₂ R' ₂] ⁺ VIIIA₁	28	4	—	[MnCl] ⁺ VIIE	/	/	18
[Mn ₂ Se ₂ R] ⁺ VIIIA₂	56	12	4	[MnSe(O(CH ₂) ₂)] ⁺ VIIF	/	/	46
[Mn ₂ Se ₂ R'] ⁺ IXA	14	6	S	[Mn ₂ SeR' ₂] ⁺ VIIIB	—	74	28
[Mn ₂ Se ₂] ⁺ XA	9	34	S	[Mn ₂ SeR'] ⁺ IXB	—	S ^a	S
[Mn ₂ SeR'Cl] ⁺ VIIC	/	/	23	[Mn ₂ Se] ⁺ XIA	2	8	8
[Mn ₂ SeCl ₂] ⁺ IXC	/	/	15	[MnSe ₂] ⁺ XIB	1	4	7

[Mn ₂ SeCl] ⁺ XC	/	/	64	[MnSe] ⁺ XII	6	4	18
[Mn] ⁺	15	19	52	[Se] ⁺	—	2	11
R	9	—	1	SeR	—	—	2
R'	100	1	—	COSe	—	4	14

/ = nur bei **19** beobachtbar; — = nicht beobachtet; a: nur geringfügige Superposition, Intensität entspricht annähernd 100 %

Die wesentlichen vom Molekülion **I** ausgehenden Fragmentierungen sind einerseits die simultane Abspaltung von vier Carbonylgruppen (**IIA**) und andererseits die homolytische Spaltung des Komplexes unter Bildung zweier [Mn(CO)₄SeR]⁺-Fragmente (**IIIE**). Auf Grund der relativen Intensitäten der Fragmente, die sich aus diesen initialen Spaltungen bilden, wird deutlich, daß für **19** die homolytische Spaltung von größerer Bedeutung für den Abbauweg in der Gasphase ist, während bei **18** die Abbauwege unter Erhaltung des Mn₂Se₂-Vierrings einen größeren Anteil aufweisen. Im Fall der Spaltung von **17** in der Gasphase besitzen beide Wege in etwa gleiches Gewicht. Die Abspaltung der vier Carbonylgruppen in einem Schritt (zwei pro Metallatom) entspricht der in der Literatur beschriebenen paarweisen Abspaltung von Carbonylgruppen.^[113] Die Komplexfragmente nach Abspaltung von einer, zwei oder drei Carbonylgruppen werden nicht beobachtet. Die homolytische Spaltung des Komplexes unter Bildung der [Mn(CO)₄SeR]⁺-Fragmente (**IIIE**) befindet sich im gewissen Maß im Widerspruch zu der bei μ-Mercapto-Komplexen beobachteten großen Stabilität des M₂S₂-Vierrings;^[131] das entsprechende [Mn₂Se₂]⁺-Fragment (**XA**) wird allerdings auch bei den hier untersuchten Komplexen beobachtet (s.u.). Mehrkernige Carbonylkomplexe zeigen dagegen in Konkurrenz zur CO-Eliminierung eine homolytische Spaltung der Metall-Metall-Bindung; dies wird vor allem bei Metallen der ersten Übergangsmetallreihe beobachtet.^[132]

Ausgehend von **IIA** können nun erneut die Fragmente CO, R, COSe und SeR abgespalten werden. Für die weiteren im Experiment detektierten Fragmente ist jedoch nur die Abspaltung einer weiteren Carbonylgruppe unter Bildung von **IIIA** von größerer Bedeutung. Die Komplexfragmente **IIIB** bis **IIID** treten wie die aus ihnen gebildeten weiteren Fragmente nur mit geringen Intensitäten auf und werden hier nicht weiter diskutiert. Es folgt nun ausgehend von **IIIA** die sukzessive Abspaltung der verbliebenen Carbonylgruppen unter Bildung von [Mn₂(μ-SeR)₂]⁺ (**VIA**). Dieses Fragment kann nun in Analogie zu den NG-VI-Selenolato-Komplexen mit einer Acylgruppe im organischen Rest eine Carbonylgruppe aus diesem Rest abspalten (**VIIA**).^[114] Der dabei gebildete neue Rest R' kann sowohl an Selen als auch direkt an das Metall gebunden sein. Dieses Fragment spaltet dann entweder zuerst die Carbonylgruppe aus dem zweiten organischen Rest (**VIIIA₁**) und dann die beiden Reste R' ab (**IXA** und **XA**) oder eliminiert zunächst einen Rest R' (**VIIIA₂**), dann die letzte

Carbonylgruppe aus **R (IXA)** und schließlich den verbliebenen Rest **R' (XA)**. Dieser Abbauweg wird vor allem von den Komplexen **17** und **18** beschriftet, während bei **19** der über **VIIIC** verlaufende substanzspezifische Weg bevorzugt scheint. Das Fragment $[\text{Mn}_2\text{Se}_2]^+$ (**XA**) zeigt in den Massenspektren der drei Komplexe keine außergewöhnlich hohen relativen Intensitäten, so daß in Verbindung mit der Beobachtung, daß der Komplex teilweise homolytisch unter Aufbrechen des Vierrings gespalten wird, geschlossen werden kann, daß die Stabilität von $[\text{Mn}_2\text{Se}_2]^+$ deutlich geringer als die von $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^{+[131]}$ ist. **XA** spaltet dann entweder zunächst Selen und dann Mangan ab oder bildet in umgekehrter Reihenfolge $[\text{MnSe}]^+$ (**XII**). Dieses Fragment wird schließlich unter Bildung der freien Ionen $[\text{Mn}]^+$ und $[\text{Se}]^+$ gespalten. Mit Ausnahme von **17**, bei dem kein Selen-Kation beobachtet wird, werden die freien Ionen in allen Spektren detektiert.

Für den von Chlorethylchloroformiat abgeleiteten Komplex **19** ergibt sich ausgehend von **VIIA** noch ein alternativer Abbauweg: Unter Abspaltung eines Selenolato-Liganden, Spaltung der Chlor-Kohlenstoff-Bindung im Liganden und Übertragung des Chloratoms auf die Metallatome bildet sich das Fragment **VIIIC**, in denen das Chloratom vermutlich an beide Metalle koordiniert. Dieser Zerfall unter Übertragung einer nukleophilen Gruppe auf das Zentralatom wird durch den elektropositiven Charakter des Mangans, verbunden mit der Ionisierung und der Ladungslokalisierung am Metall, bewirkt. Derartige Umlagerungen treten bei Komplexen mit halogenierten Liganden unterschiedlicher Struktur auf und sind in der Literatur vielfach beschrieben.^[133, 134] Dieser Fragmentierungsschritt wiederholt sich anschließend, wobei das Selen an den Metallatomen gebunden bleibt (**IXC**). Schließlich werden nacheinander die beiden Chloratome und ein Manganatom eliminiert, wodurch das bereits beschriebene Fragment **XIA** gebildet wird. Die Abspaltung von Mangan und den beiden Chloratomen kann auch in einem Schritt erfolgen; in diesem Fall tritt MnCl_2 auf Grund seiner hohen Ionisierungsenergie als Neutralteilchen aus.

Alternativ zur Abspaltung von CO aus dem organischen Rest bei **VIA** wird bei **18** und **19** die Abspaltung von COSe beobachtet. Das auf diesem Weg gebildete Fragment **VIIIB** eliminiert dann zunächst aus dem verbliebenen Rest **R** die Carbonylgruppe und bildet anschließend unter Abspaltung der beiden Reste **R'** das Fragment **XIA** (s.o.). Dieser Abbauweg liefert vor allem für **18** relativ stabile Fragmente, was in den gefundenen hohen relativen Intensitäten zum Ausdruck kommt.

Ausgehend vom $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SeR}]^+$ -Fragment (**III**) bestehen erneut die vier bereits beschriebenen Fragmentierungsmöglichkeiten, also Abspaltung von CO, COSe, R und SeR. Die Abbauwege nach Abspaltung von SeR und R mit anschließender sukzessiver Eliminierung von Carbonylgruppen spielen mit relativen Intensitäten unter 5 Prozent nur eine untergeordnete Rolle. Der Abbauweg bei dem von **III** COSe abgespalten wird (**IIIE**) weist dagegen deutlich höhere Intensitäten auf und wird auch beim Acylselenolatokomplex **17**

beobachtet. Das Fragment **III** eliminiert im Anschluß die vier Carbonylgruppen unter Bildung von $[\text{MnR}]^+$ (**VII**). Dabei sind die Intensitäten der Fragmente mit gerader Carbonylgruppenzahl signifikant höher, worin erneut ein Hinweis auf die paarweise Abspaltung besteht. **VII** eliminiert dann schließlich R' unter Bildung des freien Ions $[\text{Mn}]^+$. Bei **19** besteht hier alternativ die Möglichkeit einer Chlor-Übertragung auf das Mangan (s.o.) bei Abspaltung von $\text{O}(\text{CH}_2)_2$ aus R' (**VIII**) und schließlich der Abspaltung des Chloratoms selbst. Der zweite Abbauweg ausgehend vom $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SeR}]^+$ -Fragment, bei dem höhere relative Intensitäten beobachtet werden, ist die sukzessive Abspaltung von Carbonylgruppen einschließlich der aus dem organischen Rest. Das auf diesem Weg gebildete Fragment **VIII** kann dann entweder direkt unter Eliminierung von R' $[\text{MnSe}]^+$ (**XII**) bilden oder, bei **19**, unter Abspaltung von Chlor zunächst das Fragment **VIIIF**, das dann in **XII** umgewandelt wird.

5.5 Diskussion der Kristallstrukturen von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeR})]_2$ mit $\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}$ (**17**), $\text{C}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu}$ (**18**) und $\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ (**19**)

Die für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ (**17**) wurden durch Überschichten einer gesättigten Lösung in Dichlormethan mit Petroleumbenzin und Abkühlen auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ als sehr feine orangefarbene Nadeln erhalten. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit einem halben Molekül pro asymmetrischer Einheit.

Einkristalle in Form roter Nadeln von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{O}^{\text{sec}}\text{Bu})]_2$ (**18**) wurden auf dem gleichen Wege erhalten. **18** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ des monoklinen Kristallsystems mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

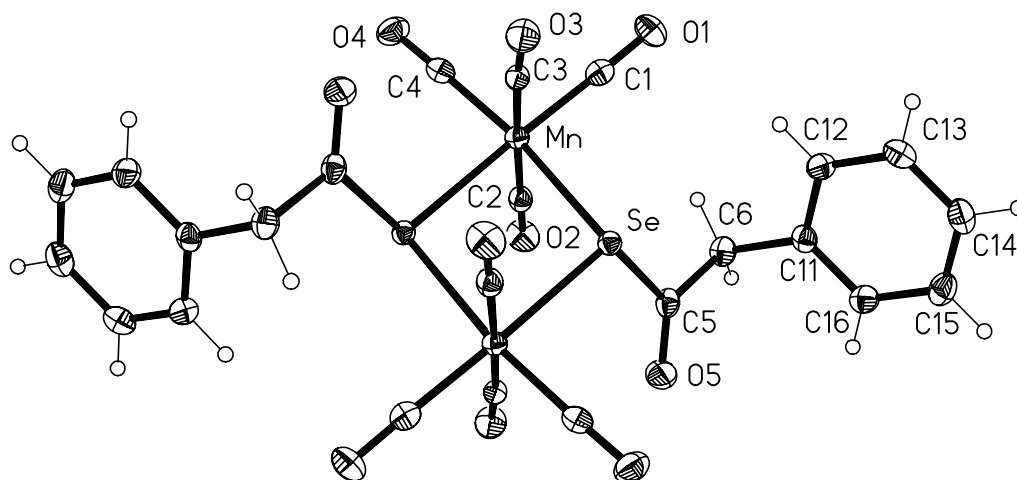


Abb. 5.9: Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ (**17**), asymmetrische Einheit numeriert; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich.

Die Einkristalle von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl})]_2$ (**19**) wurden ebenfalls nach dem gleichen Verfahren in Form roter Prismen erhalten. **19** kristallisiert in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit einem Molekül in der Elementarzelle.

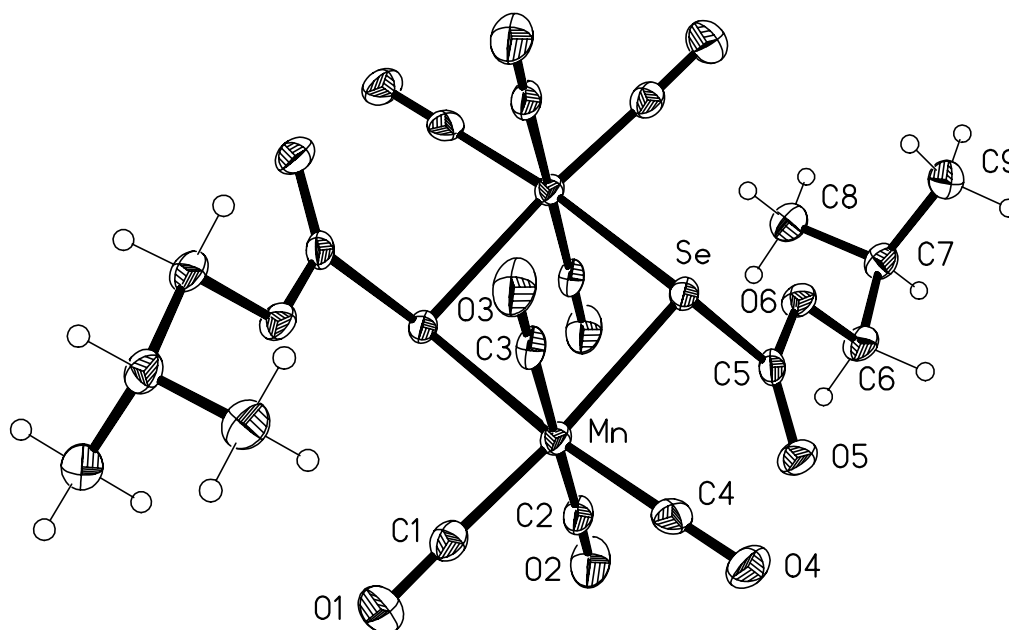


Abb. 5.10: Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{O}^{\text{secBu}})]_2$ (**18**), asymmetrische Einheit numeriert; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich.

Zentrales Element aller drei Strukturen ist der planare Mn_2Se_2 -Vierring, in dessen Mitte sich das Inversionszentrum der Moleküle befindet. Die Manganatome weisen eine leicht verzerrte oktaedrische Koordination auf, was an den geringfügig von 90 bzw. 180° abweichenden Winkeln am Mangan deutlich wird. Erwartungsgemäß ist diese Abweichung, auf Grund des gespannten Vierrings, bei den $\text{Se-Mn-Se}^{\#1}$ -Winkeln mit 82.661(10) (**17**), 82.587(14) (**18**) und 82.16(2)° (**19**) am größten. Vergleichbare Winkel finden sich auch bei $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeCH}_2\text{Ph})]_2$ [047] und bei $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeCF}_3)]_2$. [135] Die Mn-Se-Bindungslängen stimmen in beiden Strukturen sowohl innerhalb des Moleküls als auch im Vergleich der Strukturen untereinander mit 249.49(4) und 251.47(4) (**17**), 249.35(5) und 250.63(5) (**18**) bzw. 249.58(6) und 248.92(6) pm (**19**) gut bis sehr gut überein. Diese Übereinstimmung zeigt sich auch beim Vergleich mit den entsprechenden Bindungen in Strukturen, in denen ebenfalls ein Mn_2Se_2 - oder ein ähnlicher Vierring mit Selen im μ_2 -Bindungsmodus vorliegt (Mittelwerte): $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeCH}_2\text{Ph})]_2$ 249.56 pm [047], $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeCF}_3)]_2$ 249.8 pm [135] und $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeMe})_2\text{Ni}(\mu\text{-SeMe})_2\text{Mn}(\text{CO})_4]$ 248.3 pm [136]. In der Struktur von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Mn}(\text{SePh})_4]$ (256.7 pm, Mittelwert) [137] mit terminalen Selenolatliganden und in $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-P}(\text{CF}_3)_2)(\mu\text{-SePh})]$ (254.8 pm, Mittelwert) [138] werden dagegen größere

Bindungslängen beobachtet. Diese Abweichungen können auf die unterschiedlichen Koordinationsphären und die unterschiedlichen Oxidationsstufen des Mangans zurückgeführt werden.

Die fast identischen Mn-Se-Bindungslängen in den Komplexen **18** und **19** machen deutlich, daß die $\mu\text{-SeR}$ -Brücke hier annähernd symmetrisch ist. Beim Phenylacetylselenolato-Komplex **17** beträgt der Unterschied zwischen beiden Bindungslängen 2 pm. In $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{Ph})]_2$ ^[047] weichen die beiden Bindungslängen um ca. 4 pm voneinander ab; bei der Verbindung $[\text{MnN}(\text{SiMe}_3)_2(\text{Se-2,4,6-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_2)(\text{THF})]_2$ ^[139], deren Liganden einen deutlich größeren Raumbedarf aufweisen, ist dieser Effekt mit ca. 6 pm noch deutlicher. Diese asymmetrischen Brücken treten auch bei Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{SAr}')_2]_2$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{Ar}' = 2,4,6\text{-}^i\text{Bu}_3\text{-C}_6\text{H}_2$) auf und werden von den Autoren durch unterschiedliche Überlappung der Metall-Schwefel-Orbitale erklärt, die aus der Verschiebung des Restes Ar' aus der Schwefel-Schwefel-Achse in Richtung eines Metallatoms resultiert.^[140] Dieser Effekt könnte mit geringeren Auswirkungen auch für die hier bestimmten Abweichungen verantwortlich zeichnen.

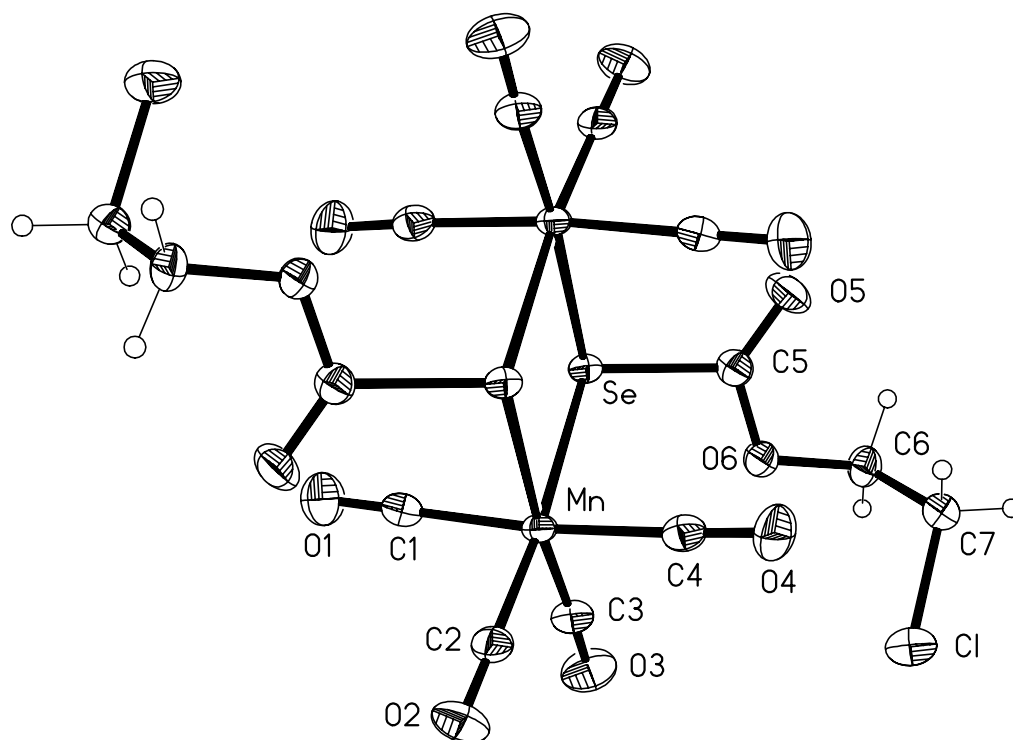


Abb. 5.11: Kristallstruktur von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Cl})]_2$ (**19**), asymmetrische Einheit numeriert; Thermalellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradien willkürlich.

Die zum Selen *trans*-ständigen Carbonylgruppen weisen gegenüber den *cis*-ständigen in allen Komplexen ca. 4 pm kürzere Mangan-Kohlenstoff-Bindungen auf. Dies ist Ausdruck der Konkurrenz zweier *trans*-ständiger Liganden um die Elektronen des gleichen d-Orbitals, die zur Schwächung der Bindung zum Zentralatom führt. Da die μ_2 -SeR-Liganden überwiegend Donor-Eigenschaften aufweisen, werden die entsprechenden *trans*-ständigen Mangan-Kohlenstoff-Bindungen gestärkt.^[141] Dieser Effekt wird durch die positive Partialladung am Selenatom verstärkt, da diese eine Verschiebung der Bindungselektronen der Mn-Se-Bindung zum Selen und somit ebenfalls eine Stärkung der *trans*-ständigen Mangan-Kohlenstoff-Bindungen bewirkt.^[142]

Die Mn-Mn-Abstände betragen 376.2 (**17**), 375.7 (**18**) und 375.8 pm (**19**), die Se-Se-Abstände 330.8 (**17**), 329.9 (**18**) und 327.6 pm (**19**). Diese Beträge liegen deutlich oberhalb der Summe der Kovalenzradien, jedoch noch unterhalb der Summe der van der Waals-Radien. Dennoch sind die Abstände eher auf die starre Vierring-Geometrie als auf intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den Atomen zurückzuführen.

Die Selen-Kohlenstoff-Bindungslängen betragen 199.01(17) (**17**), 196.2(2) (**18**) und 195.4(2) pm (**19**) und zeigen damit gute Übereinstimmung mit der Standardbindungslänge von 197.0 ± 3.2 pm.^[120] Beim Vergleich der Selen-Kohlenstoff-Bindung in **18** und **19** mit der entsprechenden Bindung in den beiden Wolframkomplexen **8** und **9** mit identischen organischen Resten sind die Bindungen um etwas über 3 pm länger, was auf die zusätzliche Bindung des Selens zurückzuführen sein dürfte. Auf Grund dieser Bindung und der starren geometrischen Situation im Vierring zeigen die drei Komplexe keine tetraedrische Koordination des Selens: Während die Winkel am Selen unter Einschluß von C5 noch in der Nähe des idealen Tetraederwinkels liegen, weicht der Mn-Se-Mn^{#1}-Winkel mit 97.339(10) (**17**), 97.413(14) (**18**) und 97.844(19)° (**19**) merklich ab. Auch hier zeigen die Winkelverhältnisse sehr gute Übereinstimmung mit den Daten der Strukturen von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeCH}_2\text{Ph})]_2$ ^[047] und $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeCF}_3)]_2$.^[135]

Ebenso wie die Atome der Selenolato-Liganden in den Strukturen der Wolfram- und Molybdän-Komplexe weisen die Atome der Liganden in den Strukturen von **17**, **18** und **19** eine auffällige Coplanarität auf. Die Atome Se, C5, O5 und C6 des Selenolato-Liganden in **17** liegen, auf Grund der sp^2 -Hybridisierung des zentralen C5-Atoms dieser Einheit, mit einer mittleren Abweichung von 1.7 pm in einer Ebene. Den größten Abstand zu dieser idealen Ebene durch die vier Atome hat C5 mit 3.4 pm. Das *ipso*-Kohlenstoffatom C11 des Phenylrings liegt 143.9 pm außerhalb der Ebene. Der Interplanarwinkel zwischen der Se-C5-O5-C6-Ebene und der Ebene des Mn_2Se_2 -Vierrings beträgt 63.4°. In **18** sind die Atome Se, C5, O5, O6 und C6 coplanar angeordnet. Die mittlere Abweichung zur idealen Ebene durch diese Atome beträgt 0.6 pm. Den größten Abstand weist C5 mit 1.6 pm auf. Eine Erweiterung der Atome dieser Ebene um C7 erhöht die mittlere Abweichung auf 1.2 pm, den größten

Abstand zur Ebene hat weiterhin C5 mit 1.6 pm. Die Ebene durch diese Atome ist um 116.3° gegen die Ebene des zentralen Vierrings gekippt. Wird eine Ebene durch die Atome Se, C5, O5, O6 und C6 von **19** gelegt, beträgt die mittlere Abweichung 3.2 pm, O6 hat mit 4.4 pm den größten Abstand. Diese Ebene ist um 118.9° gegen den Vierring gekippt. Das Atom C7 liegt 131.7 pm außerhalb der Ebene, so daß eine Erweiterung der Ebene um dieses Atom keine verwertbaren Informationen lieferte. Die stärkere Abweichung von der Coplanarität bei der Struktur von **19** könnte auf Packungseffekte in der Struktur zurückzuführen sein, obwohl weder konventionelle noch unkonventionelle Wechselwirkungen zwischen Chlor und Atomen anderer Moleküle beobachtet werden. Die bei **18** und **19** beobachtete Coplanarität der Atome Se, C5, O5, O6 und C6 könnte wie bei den entsprechenden Molybdän- und Wolfram-Komplexen Ausdruck einer partiellen Delokalisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung sein. Dies wirkt sich bei den hier besprochenen Strukturen jedoch nicht durch eine Verkürzung der Selen-Kohlenstoff-Bindung aus, da der umgekehrte Effekt durch die dritte vom Selen ausgehende Bindung überwiegt (s. o.).

Die übrigen Strukturparameter der drei Strukturen weisen keine Besonderheiten auf und werden im folgenden nicht weiter diskutiert.

Tab. 5.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ für **17**

Mn-C1	181.70(17)	C1-O1	114.2(2)
Mn-C2	187.00(17)	C2-O2	113.6(2)
Mn-C3	186.59(17)	C3-O3	113.8(2)
Mn-C4	182.20(18)	C4-O4	113.8(2)
Mn-Se#1	249.49(4)	C5-O5	119.42(19)
Mn-Se	251.47(4)	C5-C6	151.3(2)
Se-C5	199.01(17)	C6-C11	151.7(2)
C1-Mn-C2	93.52(7)	C4-Mn-Se#1	89.17(5)
C1-Mn-C3	87.55(7)	Se-Mn-Se#1	82.661(10)
C1-Mn-C4	93.04(7)	Mn-Se-C5	109.28(5)
C2-Mn-C3	175.48(7)	Mn#1-Se-C5	105.10(5)
C2-Mn-C4	92.61(7)	Mn-Se-Mn#1	97.339(10)
C3-Mn-C4	91.72(7)	Mn-C1-O1	176.86(15)
C1-Mn-Se	95.13(5)	Mn-C2-O2	178.24(15)
C2-Mn-Se	89.41(5)	Mn-C3-O3	175.26(14)

C3-Mn-Se	86.12(5)	Mn-C4-O4	178.68(15)
C4-Mn-Se	171.45(5)	Se-C5-C6	114.96(11)
C1-Mn-Se#1	177.79(5)	Se-C5-O5	120.28(13)
C2-Mn-Se#1	86.44(5)	C6-C5-O5	124.48(15)
C3-Mn-Se#1	92.32(5)	C5-C6-C11	109.47(13)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x + 1, -y, -z + 1

Tab. 5.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **18**

Mn-C1	182.0(2)	C3-O3	113.7(3)
Mn-C2	185.5(2)	C4-O4	114.2(3)
Mn-C3	186.8(2)	C5-O5	119.1(3)
Mn-C4	182.6(3)	C5-O6	133.1(3)
Mn-Se#1	250.63(5)	O6-C6	148.4(2)
Mn-Se	249.35(5)	C6-C7	151.3(3)
Se-C5	196.2(2)	C7-C8	152.4(3)
C1-O1	114.7(3)	C7-C9	152.8(3)
C2-O2	113.2(3)		
C1-Mn-C2	89.31(10)	Mn-Se-C5	105.15(7)
C1-Mn-C3	92.51(10)	Mn#1-Se-C5	108.07(7)
C1-Mn-C4	93.78(11)	Mn-Se-Mn#1	97.413(14)
C2-Mn-C3	177.17(10)	Mn-C1-O1	177.4(2)
C2-Mn-C4	90.10(10)	Mn-C2-O2	177.5(2)
C3-Mn-C4	91.93(10)	Mn-C3-O3	179.0(2)
C1-Mn-Se	175.09(8)	Mn-C4-O4	179.4(2)
C2-Mn-Se	91.17(7)	Se-C5-O6	109.41(14)
C3-Mn-Se	86.83(7)	Se-C5-O5	123.70(17)
C4-Mn-Se	91.10(7)	O6-C5-O5	126.8(2)
C1-Mn-Se#1	92.55(8)	C5-O6-C6	115.00(16)
C2-Mn-Se#1	87.81(7)	O6-C6-C7	107.25(17)

C3-Mn-Se#1	89.95(7)	C6-C7-C8	112.2(2)
C4-Mn-Se#1	173.30(7)	C6-C7-C9	111.5(2)
Se-Mn-Se#1	82.587(14)	C8-C7-C9	112.33(19)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x, -y, -z + 1

Tab. 5.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **19**

Mn-C1	186.5(3)	C2-O2	114.3(3)
Mn-C2	182.4(3)	C3-O3	114.9(3)
Mn-C3	181.9(3)	C4-O4	113.2(3)
Mn-C4	186.5(3)	C5-O5	118.3(3)
Mn-Se#1	248.92(6)	C5-O6	133.0(3)
Mn-Se	249.58(6)	O6-C6	146.8(3)
Se-C5	195.4(2)	C6-C7	149.6(3)
C1-O1	113.3(3)	C7-Cl	179.0(2)
C1-Mn-C2	91.84(10)	Se-Mn-Se#1	82.16(2)
C1-Mn-C3	90.62(11)	Mn-Se-C5	109.25(7)
C1-Mn-C4	174.57(10)	Mn#1-Se-C5	105.59(7)
C2-Mn-C3	92.69(11)	Mn-Se-Mn#1	97.844(19)
C2-Mn-C4	92.50(10)	Mn-C1-O1	178.3(2)
C3-Mn-C4	92.45(11)	Mn-C2-O2	179.3(2)
C1-Mn-Se	85.46(7)	Mn-C3-O3	177.9(2)
C2-Mn-Se	173.55(8)	Mn-C4-O4	177.8(2)
C3-Mn-Se	93.18(8)	Se-C5-O6	109.31(16)
C4-Mn-Se	89.89(7)	Se-C5-O5	123.58(19)
C1-Mn-Se#1	91.60(7)	O6-C5-O5	127.0(2)
C2-Mn-Se#1	92.09(7)	C5-O6-C6	115.84(18)
C3-Mn-Se#1	174.66(8)	O6-C6-C7	111.11(19)
C4-Mn-Se#1	84.96(7)	C6-C7-Cl	111.61(18)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x + 1, -y + 1, -z + 1

Kapitel 6

Chemisches Verhalten von Organoselenolato-Komplexen

6.1 Einleitung

Die chemischen Eigenschaften der Komplexe vom Typ $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) bzw. $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeR})]_2$ sind bisher nur im geringen Maße analysiert worden. So wurden lediglich einige $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ -Komplexe bezüglich ihres Koordinationsverhaltens untersucht.^[143] Dabei erfolgte die Umsetzung der Komplexe mit elektrophilen Übergangsmetallkomplexen, wie z. B. $[\text{AuPPh}_3]^+[\text{SbF}_6]^-$ oder $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), unter Ausbildung einer koordinativen Bindung vom Selen zum Übergangsmetall durch eines der freien Elektronenpaare des Selen (Abb. 6.1).

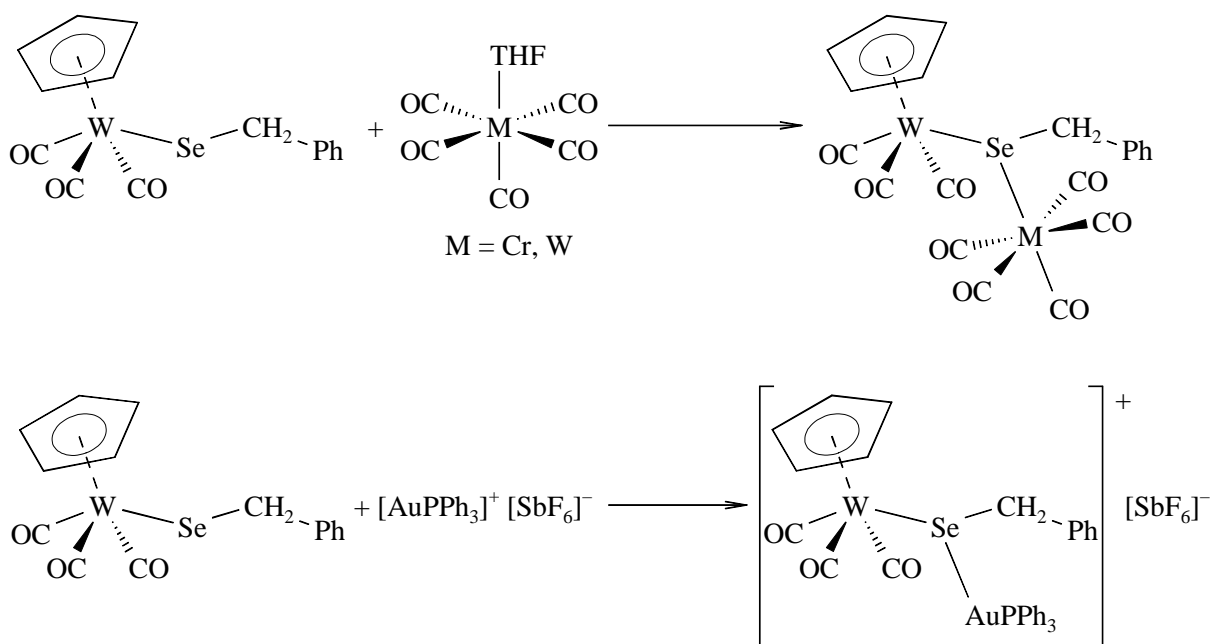


Abb. 6.1: Umsetzung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{Ph}]$ mit elektrophilen Übergangsmetallkomplexen^[143]

Weitere Hinweise auf das chemische Verhalten der Komplexe könnten sich theoretisch aus der massenspektroskopischen Analytik ergeben. Auf Grund der verschiedenen, simultan ablaufenden Zerfallsprozesse, die in den Massenspektren deutlich werden (s. Kap. 4.4 und 5.4), lassen sich daraus jedoch keine konkreten Schlüsse auf das chemische Verhalten der Komplexe ziehen. Eine Ausnahme bildet die initiale Abspaltung einer Carbonylgruppe bei den $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Diese Reaktion unter anschließender

Dimerisierung zweier elektronisch ungesättigter Komplexfragmente wurde für den β -Methallylselenolato-Molybdänkomplex unter Lichteinwirkung auch im Experiment bestätigt.^[091] Im Rahmen dieser Arbeit sollen die reaktiven Eigenschaften der Komplexe über Selen als potentiellen Liganden hinaus weiter untersucht werden. Den Mittelpunkt der Untersuchungen stellen dabei Reaktionen am über Selen an das Metall gebundenen organischen Rest dar, um damit gleichzeitig das Spektrum der Selenolato-Liganden zu erweitern.

6.2 Diskussion der Umsetzungen der Organoselenolato-Komplexe

Die Ausgangsverbindungen für die Umsetzungen stellen Organoselenolato-Komplexe mit einer weiteren funktionellen Gruppe neben der Selen-Funktion im organischen Rest dar. Auf Grund der Ausbeuten bei der Darstellung wurden der Komplex (**19**) mit einem Chloratom ($[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]_2$) und ein Komplex mit einer Allylfunktion im organischen Rest ($[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ ^[091]) ausgewählt.

In einer ersten Reaktion wird versucht, das Chloratom in $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]_2$ durch ein anderes Nukleophil zu ersetzen. Dazu wird **19** mit einer doppelt molaren Menge Natriumphenylselenolat in THF umgesetzt (Abb. 6.2).

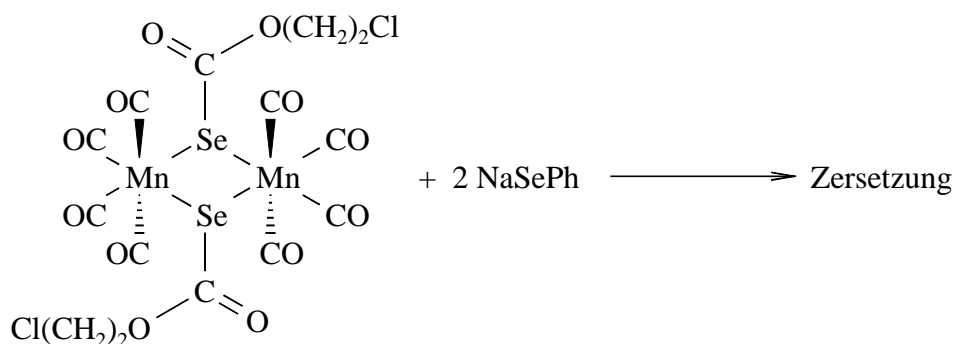


Abb. 6.2: Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]_2$ mit Natriumphenylselenolat

Natriumphenylselenolat stellt ein relativ potentes Nukleophil dar, reagiert mit Alkylhalogeniden im Normalfall aber erst bei höheren Temperaturen unter Bildung der entsprechenden Alkylphenylselenide.^[085] Bei der hier durchgeführten Umsetzung kommt es jedoch bereits bei Raumtemperatur zu einer spontanen Reaktion, bei der es weder zu einer Substitution der beiden Chloratome noch zu einem ausschließlichen Austausch der Selenolatoliganden durch Phenylselenolat kommt. Statt dessen werden verschiedene ionische Verbindungen erhalten, die auch nach Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid als großes Gegenkation durch Kristallisation nicht trennbar sind. Für Substitutionsreaktionen an den beiden zentralen Manganatomen gibt es neben der Möglichkeit eines einfachen Austausches der Selenolatoliganden noch die Möglichkeit der teilweisen oder vollständigen Spaltung des

Mn_2Se_2 -Vierrings, sowie die Möglichkeit einer Carbonylsubstitution, wobei bei der Reaktion keine deutliche Gasentwicklung beobachtet wird. Da auch die angewandten analytischen Methoden keine eindeutigen Schlüsse auf die Produktzusammensetzung zulassen, blieben Aussagen über den Mechanismus spekulativ. An Hand dieser Reaktion wird jedoch deutlich, daß der Mn_2Se_2 -Vierring nicht übermäßig stabil ist und bei Umsetzungen der Komplexverbindungen neben der funktionellen Gruppe im organischen Rest ein weiteres reaktives Zentrum darstellt. Die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 5.4), bei denen neben anderen Fragmentierungsreaktionen auch eine homolytische Spaltung der Komplexe auftritt, liefern ebenfalls Hinweise für die Reaktivität des Vierrings.

Um die Reaktivität der Halogenfunktion im organischen Rest zu erhöhen und damit die Möglichkeit einer Umsetzung mit schwächeren Nukleophilen, die nicht direkt an den Übergangsmetallzentren angreifen, zu ermöglichen, wird versucht, das Chloratom mittels *Finkelstein*-Reaktion durch Iod zu ersetzen. Diese Reaktion dient zur Synthese von primären Alkyljodiden aus den entsprechenden Chloriden, wobei das Alkylchlorid in Aceton mit Natriumiodid umgesetzt wird. Bei dieser Reaktion, die unter milden Bedingungen durchgeführt werden kann, wird die höhere Löslichkeit von Natriumiodid in Aceton gegenüber der von Natriumchlorid ausgenutzt, so daß das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite des Alkyljodids verschoben wird. Im Fall der Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]_2$ (**19**) mit Natriumiodid kommt es bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion. Wird die Reaktionstemperatur erhöht, so erfolgt unterhalb von 40°C keine Reaktion, darüber kommt es innerhalb kurzer Zeit zur Zersetzung des Selenolato-Komplexes unter Abscheidung roten Selen (Abb. 6.3).

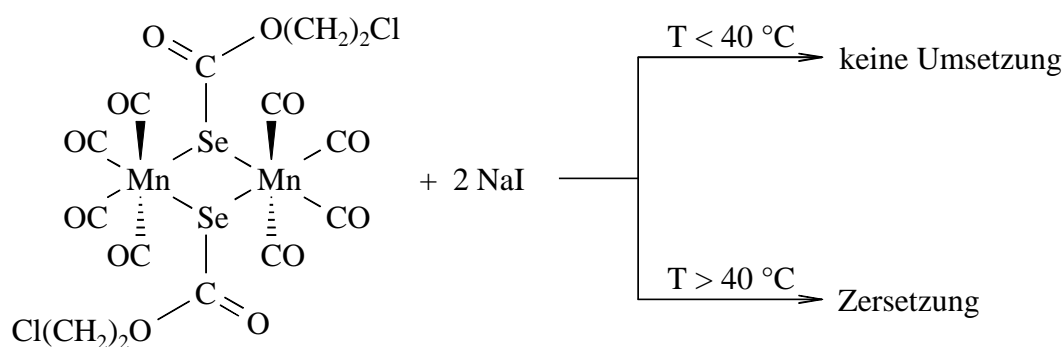


Abb. 6.3: Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]_2$ mit Natriumiodid

Das Gemisch der Zersetzungsprodukte kann weder durch Kristallisation noch durch Säulenchromatographie vollständig getrennt werden. Der iodierter Komplex kann ebenfalls nicht nachgewiesen werden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit in unpolaren oder mäßig polaren Lösungsmitteln kann hier wie bei der oben beschriebenen Umsetzung von

verschiedenen ionischen Produkten ausgegangen werden, die durch Spaltung des Mn_2Se_2 -Vierrings oder durch Substitution von Carbonylgruppen gebildet werden.

Das Chloratom als weitere funktionelle Gruppe innerhalb des Selenolato-Komplexes scheint auf Grund dieser Ergebnisse nicht für weitere Reaktionen geeignet zu sein, da der Mn_2Se_2 -Vierring bzw. die Selenfunktion am organischen Rest reaktivere Zentren als ein Alkylchlorid darstellen. Die Erhöhung der Reaktivität des endständigen Kohlenstoff-Atoms, z. B. durch Lithiierung, ist auf Grund der dafür notwendigen starken Basen, die den Komplex unter Bildung von Metallaten und Lithiumselenolaten spalten können (s. u.), ebenfalls wenig erfolgversprechend. Werden dagegen Dihalogenvverbindungen, bei denen zwei reaktive Abgangsgruppen vorhanden sind, bereits bei der Synthese des Komplexes eingesetzt, so besteht bei Verwendung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ " die Möglichkeit der Polymerisation bzw. der zweifachen Substitution bei Verwendung von " $\text{M}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ und K ; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).

Auf Grund der geringen Stabilität der gelösten Mangan-Selenolato-Komplexe gegenüber höheren Temperaturen und der zu geringen Reaktivität der Chlorfunktion im organischen Rest werden dann einige Reaktionen mit $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ ^[091] durchgeführt. Die Allylfunktion erlaubt Umsetzungen, bei denen unter milden Bedingungen durch Zugabe von Katalysatoren die Reaktion initiiert wird. So lassen sich nahezu sämtliche Thiole und Schwefelwasserstoff nach einem radikalischen Mechanismus an Doppelbindungen addieren.^[144] Diese Addition verläuft entgegen der Regel von *Markownikoff* und wurde bereits 1905 von *Posner* erstmalig beschrieben.^[145] Für diese Reaktion wird $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ sowohl mit Ethylmercaptan als auch mit 2-Mercaptoethanol in Dioxan umgesetzt. Als Radikalinitiator werden 20 Mol-Prozent Azobis(isobutyronitril) (AIBN), das bereits bei relativ niedrigen Temperaturen unter Freisetzung von Stickstoff gespalten wird, verwendet. Bei beiden Umsetzungen erfolgt weder bei Raumtemperatur noch bei Erwärmen auf 65 °C für zwei Stunden eine Reaktion. Wird die Reaktionslösung über fünf Stunden leicht unter Rückfluß erhitzt, kommt es zur langsamen Abscheidung von grauem Selen (Abb.6.4). Bei der anschließenden säulenchromatographischen Aufarbeitung können dann noch ca. 30 % des eingesetzten Komplexes zurückgewonnen werden. Als einziges weiteres metallorganisches Produkt kann der zweikernige Komplex $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$ in einer etwa 10 %igen Ausbeute isoliert werden; Additionsprodukte werden nicht nachgewiesen. Da dieser Reaktionstyp mit allylischen Doppelbindungen in rein organischen Systemen normalerweise ohne größere Schwierigkeiten und in guten Ausbeuten verläuft, ist davon auszugehen, daß die metallorganische Komponente den Verlauf der Reaktion entscheidend behindert. Eine mögliche Erklärung für das Versagen der Reaktion wäre ein Abfangen der Radikale durch den Übergangsmetallkomplex, d. h. das Wolframatom oder das Selenatom, wodurch ein Anlaufen der Reaktion unterbunden würde. Sterische Gründe für das Scheitern der Umsetzung sind dagegen auszuschließen, da bei Additionsreaktionen dieses Typs

lediglich das anti-Markownikoff-Produkt gebildet wird und die eingesetzten Thiole keinen großen sterischen Anspruch aufweisen.

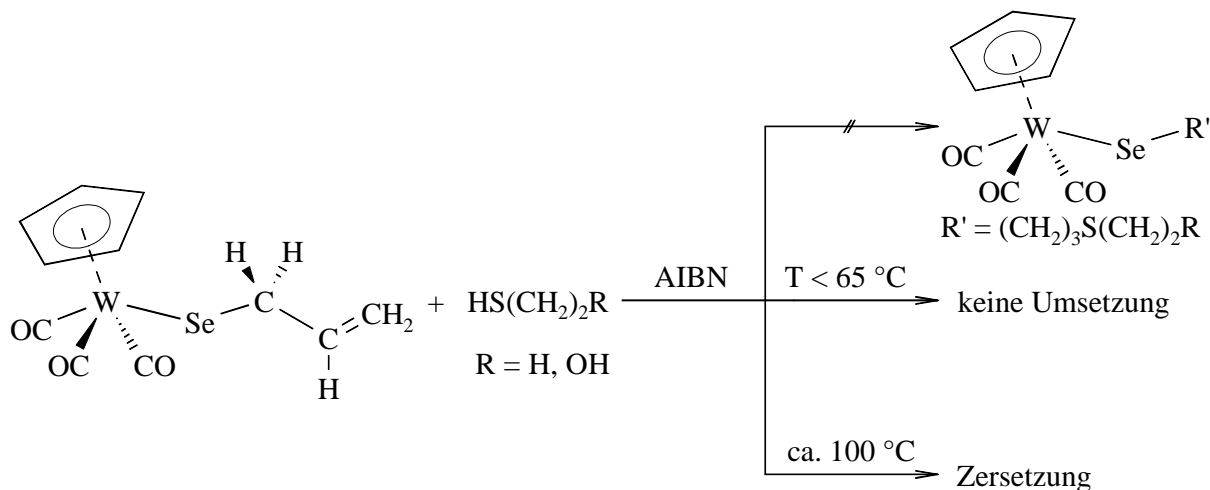


Abb. 6.4: Umsetzung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ mit Thiolen

Eine weitere potentielle Methode zur Umsetzung von Allylselenolato-Komplexen unter milden Bedingungen ist die Übergangsmetall-Katalyse. Neben der Addition, die z. B. beim palladiumkatalysierten *Wacker*-Verfahren zur Anwendung kommt, und der Polymerisation (z. B. *Ziegler-Natta*-Verfahren) gibt es unter anderem die Möglichkeit einer C-C-Bindungsknüpfung über eine Metathesereaktion. Bei dieser Reaktion werden zwei Moleküle mit endständigen, unsubstituierten Doppelbindungen unter Abspaltung eines Moleküls Ethen verknüpft. Als Katalysatoren finden verschiedene Molybdän- oder Ruthenium-Carbenkomplexe Verwendung, die sich vor allem in den eingesetzten Carbenliganden unterscheiden. Als besonders gut geeigneter Katalysator für die Olefin-Metathese hat sich Bis-(tricyclohexylphosphin)-benzylidenruthenium(II)-dichlorid, das auch als *Grubbs'* Katalysator bezeichnet wird, erwiesen.^[146] Mit Hilfe dieser Verbindung kann eine große Bandbreite an α,β -ungesättigten Olefinen eingesetzt werden, solange diese in der γ -Position keine sperrigen Substituenten aufweisen. Die Reaktionen erfolgen in Dichlormethan bei Raumtemperatur innerhalb von wenigen Stunden. Auf diesem Weg gelang die Synthese einiger komplexer Pseudodisaccharide^[147] und Naturstoffe wie z. B. (R)-(+)-Ricinolsäure-lacton aus dem entsprechenden zweifach ungesättigten α,ω -Diolefin.^[148] Diese als RCM (*ring-closing olefin metathesis*) bezeichnete Reaktion ist auch auf allylfunktionalisierte Aminosäuren und makrozyklische Peptide übertragbar, wobei etwaige weitere funktionelle Gruppen keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausüben.^[149] Der von *Chauvin et al.* allgemein postulierte Mechanismus der Katalyse ist für den theoretischen Verlauf der

Reaktion von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ mit *Grubbs'* Katalysator in Abb. 6.5 dargestellt.^[150, 151]

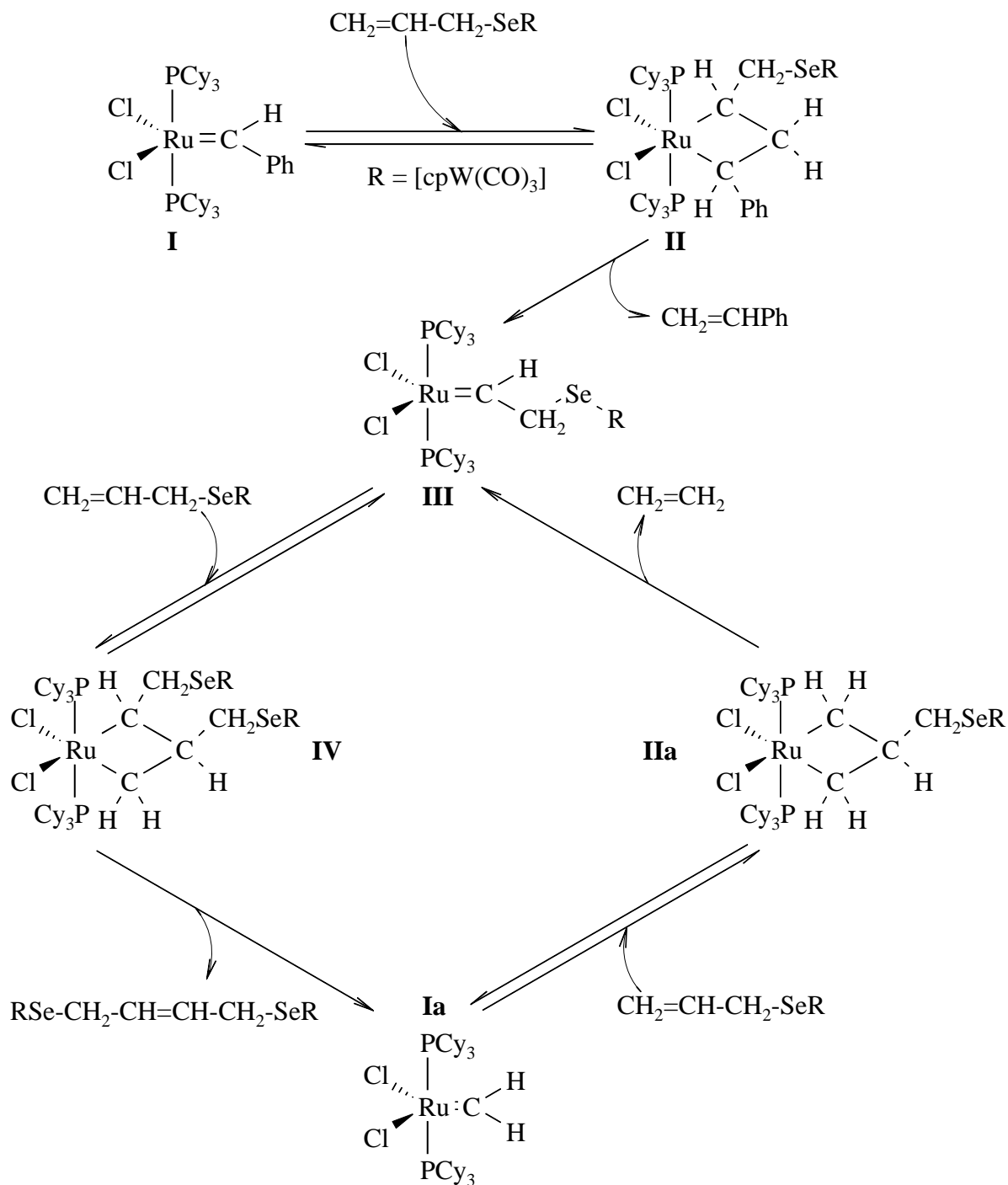


Abb. 6.5: Theoretischer Verlauf der Reaktion von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ mit *Grubbs'* Katalysator^[150, 151]

Die einzelnen Schritte des Katalysezyklus stellen dabei Gleichgewichtsreaktionen dar, wobei die Lage des Gleichgewichts entschieden von der Konstitution des Olefins abhängig ist. Den ersten Schritt der Katalyse stellt die Anlagerung eines Olefinmoleküls an das Ruthenium des Katalysators dar. Dies erfolgt vermutlich zunächst über eine π -Bindung, die dann unter

Bildung eines Metallacyclobutans in zwei σ -Bindungen umgewandelt wird (**II**). Im nächsten Schritt erfolgt dann die Abspaltung eines Moleküls Styrol, womit das Olefin um ein Kohlenstoffatom verkürzt wird und damit das Benzylden als Carbenligand substituiert hat (**III**). Anschließend wird ein weiteres Olefinmolekül an das Ruthenium gebunden, woraufhin sich ein weiteres Metallacyclobutan bildet (**IV**). Dieser Stufe geht wahrscheinlich ebenfalls ein π -Komplex voraus. Dann erfolgt die Abspaltung eines symmetrischen Olefins mit einer zentralen Doppelbindung, dessen Gesamtkettenlänge dem um zwei Kohlenstoffatome verkürzten Dimer des Olefins entspricht. Dabei wird der Methylidenkomplex **IA** gebildet, der nun wiederum ein neues Olefin zum Metallacyclobutan **IIA** addieren kann, das dann unter Ethenabspaltung und Schließung des Katalysezyklus zum Carbenkomplex **III** weiter reagiert. Der Carbenkomplex **III** stellt das kinetische Produkt der Reaktion dar und ist in Abhängigkeit von der Konstitution des Olefins und bei nicht zu hoher Konzentration desselben isolierbar. So kann bei der Umsetzung von *Grubbs'* Katalysator mit Propen der Ethylidenkomplex in sehr guten Ausbeuten isoliert werden, der dann langsam mit weiterem Propen unter Bildung von 2-Buten reagiert. Wird dagegen das in γ -Position substituierte 3-Methyl-1-buten eingesetzt, bleibt die Konzentration des Carbenkomplexes **III** so gering, daß er nicht isoliert werden kann und man neben 2,5-Dimethyl-3-hexen nur den Methylidenkomplex **IA** als thermodynamisches Endprodukt der Reaktion erhält.^[146, 151]

Im Falle der Umsetzung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ mit 5 Mol-Prozent *Grubbs'* Katalysator in Dichlormethan kann weder nach 40 Stunden Reaktionsführung bei Raumtemperatur noch nach sechs Stunden Reaktion unter Rückfluß ein relevanter Umsatz festgestellt werden. Weiterhin wird keine Gasentwicklung oder die Bildung von Styrol beobachtet. Erfolgt die Umsetzung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ mit einer äquimolaren Menge an *Grubbs'* Katalysator, ist bereits nach wenigen Minuten in der Reaktionslösung kein Selenolato-Komplex mehr nachweisbar. Statt dessen finden sich in der Reaktionslösung weit über zehn verschiedene Komplexverbindungen zuzüglich einiger nicht oder nur schlecht löslicher Verbindungen, die alle auf Grund der geringen Mengen und/oder der ähnlichen Lösungs-, Kristallisations- und säulenchromatographischen Laufeigenschaften nicht getrennt und damit auch nicht identifiziert werden können. Diese Produktverteilung bleibt über mehrere Stunden konstant, so daß bei Abbruch der Reaktion von einem eingestellten Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Wie bei der Reaktion mit katalytischen Mengen *Grubbs'* Katalysator wird auch bei der stöchiometrischen Umsetzung weder eine Gasentwicklung beobachtet noch Styrol in der Reaktionslösung nachgewiesen. Aus dem Schema des Katalysezyklus (Abb. 6.5) werden einige mögliche Erklärungen für das Scheitern der Katalyse bei dieser Reaktion deutlich. Obwohl der als Olefin eingesetzte Selenolato-Komplex in der γ -Position unsubstituiert ist, ist der gesamte sterische Anspruch des Komplexes relativ groß, zumal auch die beiden Tricyclohexylphosphinliganden des Katalysators verhältnismäßig groß sind und somit sterische Hinderungen bei der Anlagerung des Olefins auftreten können. Besonders eindeutig sollte dieser Effekt bei der Bindung eines

zweiten Selenolato-Komplexes sein, so daß die Bildung des Metallacyclobutans **IIA** sehr unwahrscheinlich wird und das kinetische Produkt der Reaktion (**III**) stabilisiert werden sollte. Da diese Verbindung bei der stöchiometrischen Umsetzung, wenn überhaupt, dann nicht in größeren Mengen gebildet wird, muß der Katalysemechanismus schon an einem der vorhergehenden Schritte gestört werden. Dies könnte durch sterische Hinderung sowohl bei der Bildung des Metallacyclobutans (**II**) als auch bereits bei der Bindung der Allylfunktion an das Ruthenium des Katalysators bewirkt werden. Eine alternative Störung wäre die Bindung des Selenolato-Komplexes an das Ruthenium über ein freies Elektronenpaar des Selens. Ausgehend von diesem Komplex könnten dann Redoxreaktionen nach einem *inner-sphere*-Mechanismus mit Selen als Brückenatom ablaufen, wobei dieses nicht unbedingt übertragen werden müßte. Da beide Metalle in der relativ niedrigen Oxidationsstufe +II vorliegen, könnte Ruthenium als das edlere Metall als Oxidationsmittel auftreten und dabei Molybdän in eine höhere, stabile Oxidationsstufe überführen.

Obwohl $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ sich in Lösung als deutlich thermisch stabiler als $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ erweist, gelingt es nicht, organische Reaktionen auf diesen Typ von Olefinverbindung zu übertragen und Reaktionen am über Selen an Wolfram gebundenen organischen Rest durchzuführen. Wie beim Organoselenolato-Mangan-Komplex treten andere Reaktionen gegenüber der geplanten Umsetzung in den Vordergrund, wobei diese vor allem bei der katalysierten Reaktion sehr uneinheitlich ablaufen und somit die Produktidentifikation erheblich erschweren. Es erscheint daher unter diesen Bedingungen nicht möglich, Reaktionen am organischen Rest durchzuführen und dabei die Koordinationssphäre und die Oxidationsstufe des zentralen Übergangsmetalls zu erhalten. Die Präsenz von Chloratomen oder Allylgruppen als weitere funktionale Gruppen im Selenolato-Liganden erlaubt also keine Modifikation desselben und somit auch keine Erweiterung des Selenolatoliganden-Spektrums.

6. 3 Reduktive Spaltung von Trimethylsilylmethylselenolato-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram(II)

Da die in dieser Arbeit beschriebene Synthese der Selenolato-Komplexe auch den Zugang zu Verbindungen zuläßt, deren Selenolato-Liganden in freier Form, z. B. als Alkalimetallselenolate, nicht synthetisierbar sind, soll überprüft werden, ob die organischen Selenolate bzw. die entsprechenden Diselenide aus den Komplexen zugänglich sind. Dazu wird eine Lösung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{SiMe}_3]^{[046]}$ in THF mit zwei Äquivalenten Natriumtriethylborhydrid in THF versetzt, wodurch sofort ein Farbumschlag von rot nach ockerbraun eintritt. Eine anschließende Behandlung der Reaktionslösung mit Oxidationsmitteln verschiedener Stärke liefert dann in Abhängigkeit vom Oxidationsmittel verschiedene Produkte (Abb. 6.6). Bei Verwendung von Dimethylsulfoxid als relativ schwaches Oxidationsmittel erfolgt keine weitere Reaktion. Wird dagegen nicht getrocknetes Kieselgel

(zum möglichen Mechanismus: siehe Oxidation von " $M'[SeCpW(CO)_3]$ " ($M' = Li, Na$ und K), Kap. 2.1) verwendet, bildet sich quantitativ $[cpW(CO)_3]_2$. Oxidation mit Wasserstoffperoxid liefert schließlich ein Gemisch von Bis-(trimethylsilylmethyl)selenid und dem entsprechenden Diselenid im Verhältnis eins zu zwei. Die Ausbeute liegt dabei mit ca. 47 % deutlich über dem bei der direkten Synthese über eine Trimethylsilylmethyl-Grignard-Verbindung erzielten Ergebnis (ca. 30 %), bei der ebenfalls das Monoselenid als Konkurrenzprodukt auftritt.^[152]

Die reduktive Spaltung von Komplexen vom Typ $[cpM(CO)_3SeR]$ ($M = Mo, W$) stellt auf Grund dieses Ergebnisses eine potentielle Quelle für die entsprechenden Alkalimetallselenolate dar. Somit ergibt sich daraus auch ein Zugang zu Selenolaten, deren direkte Synthese bislang nicht gelungen ist. Für die Selenolate, bei denen das Scheitern der Synthese in der geringen Stabilität der Selenolate selbst begründet liegt, wird eine Isolierung auch in diesem Fall scheitern. Dennoch besteht die Möglichkeit, die Komplexe als Selenolat-Quelle zu benutzen, wenn die auf diesem Weg gebildeten Selenolate in einer Folgereaktion sofort abgefangen werden können. Dies kann jedoch nur gelingen, wenn der Ablauf der Reaktion nicht durch die Präsenz der bei dieser Reaktion ebenfalls gebildeten Alkalimetallmetallate gestört wird. Sind die Selenolate dagegen stabil, so besteht die Möglichkeit, sie zu isolieren oder sie in Form der Diselenide, die dann wiederum reduktiv gespalten werden können, zu erhalten.

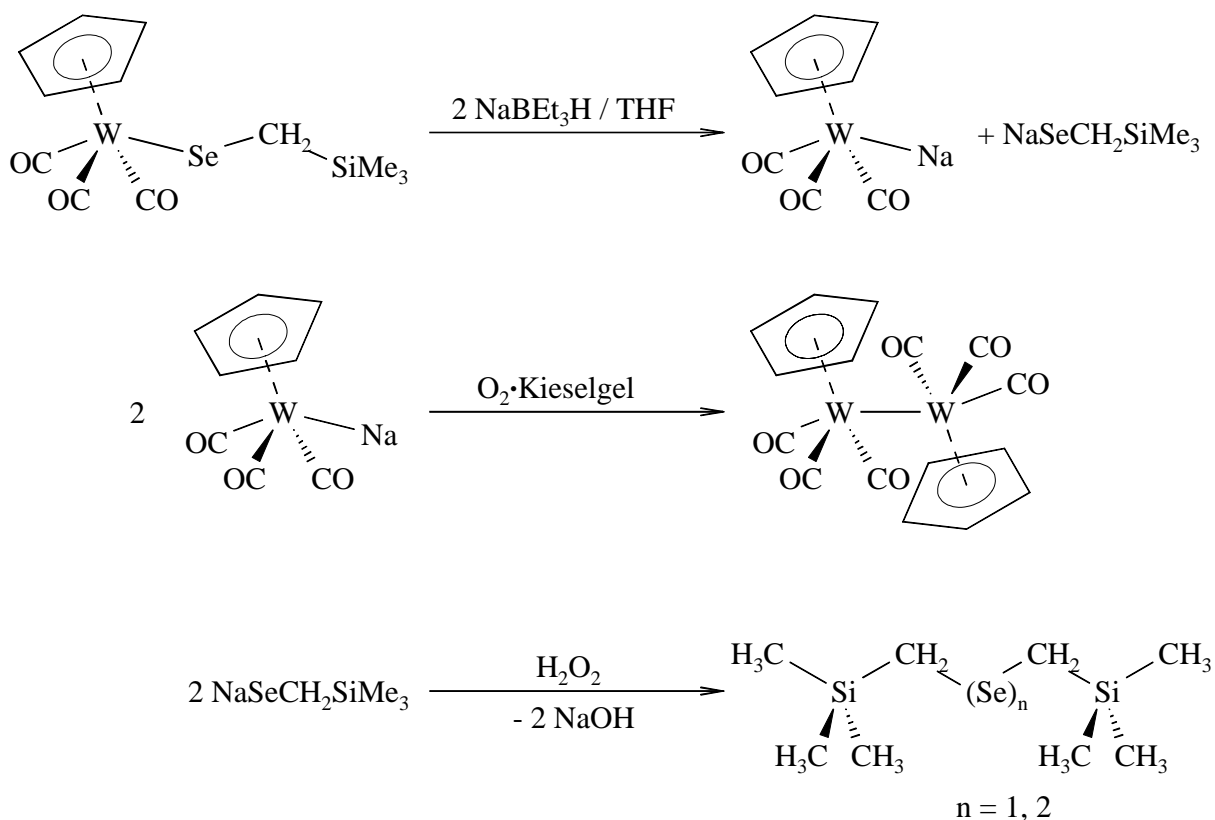


Abb. 6.6: Reduktive Spaltung von $[cpW(CO)_3SeCH_2SiMe_3]$ und anschließende Oxidation

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und der Umsetzung von metallorganischen Selenolaten der Nebengruppen VI und VII mit Elektrophilen der IV. Hauptgruppe, sowie mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der auf diesem Weg synthetisierten Organylselenolato-Übergangsmetallkomplexe. Weiterhin werden die metallorganischen Selenolate mit rein organischen Alkalimetallselenolaten und Selenolen verglichen.

Als Ausgangsverbindungen für die Selenolate werden Übergangsmetallkomplexe vom Typ $[\text{cpM}(\text{CO})_3\text{X}]$ und $[\text{cpM}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}$ und W ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bzw. $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ eingesetzt. Die verhältnismäßig leicht zugänglichen Koordinationsverbindungen können nach *Gladysz et al.* durch Alkalimetalltriethylborhydrid in die entsprechenden Carbonylorganometallate überführt werden.^[051] Diese können dann nach vorangehender Isolierung oder in einer *Eintopf*-Reaktion mit elementarem Selen in der grauen, metallischen Modifikation zur Reaktion gebracht werden. Dabei insertiert sich das Selen vermutlich in einer Gleichgewichtsreaktion in die Metall-Metall-Bindung der Carbonylorganometallate. Erfolgt diese Reaktion unter Verwendung von $\text{M}'[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ ($\text{M}' = \text{Li}$ und Na), so schließt sich wahrscheinlich eine Dimerisierung unter Kohlenstoffmonoxidabspaltung an, und es wird ein zweikerniges Selenolat mit zwei verbrückenden Selenatomen gebildet. Bei den aus den Produkten der Folgereaktionen abgeleiteten Strukturen der metallorganischen Selenolate handelt es sich allerdings lediglich um wahrscheinliche Postulate, da die Isolierung der Selenolate selbst nicht gelingt. Dies hat seine Ursache in der geringen Stabilität der Verbindungen, die sowohl gegenüber höheren Temperaturen (40 bis 50 °C) als auch gegenüber Oxidationsmitteln äußerst empfindlich sind. Die metallorganischen Selenolate stellen nukleophile Reagenzien dar, deren Reaktivität und Nukleophilie jedoch durch Variation des Alkalimetalls oder durch Zugabe von Cryptanden nicht wesentlich beeinflusst werden kann.

Organische Alkalimetallselenolate oder Selenole reagieren bei stöchiometrischen Umsetzungen mit Halogenverbindungen oder vergleichbar gut substituierbaren Verbindungen der schwereren Homologen des Kohlenstoffs in der Regel glatt zu den entsprechenden, sehr stabilen Selenolato-Verbindungen. Dies gelingt mit Silicium, Germanium und Zinn in der Oxidationsstufe +IV, sowie mit Germanium, Zinn und Blei in der Oxidationsstufe +II. Wird bei den letzteren Ausgangsverbindungen das Selenolat im Überschuß eingesetzt, so bilden sich Komplexe mit einem Triorganylselenolato-Element(II)-Anion ($[\text{E}(\text{II})(\text{SeR})_3]^-$). Bei entsprechenden Umsetzungen mit $[\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]]$ an Stelle der organischen Selenolate

gelingt die Synthese der Element-Selenolato-Verbindungen nicht. Statt dessen kommt es bei allen durchgeführten Reaktionen zur Bildung des Oxidationsproduktes $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$. Weisen die eingesetzten Elementhalogenverbindungen ein gewisses Oxidationsvermögen auf oder lassen sich diese verhältnismäßig leicht reduzieren (z. B. Zinn(IV)chlorid), so erfolgt die Oxidation des metallorganischen Selenolats direkt bei der Zugabe des zweiten Reaktanden. Ist dies nicht der Fall, so kommt es im Rahmen der Aufarbeitung der Reaktion zur langsamen Oxidation des empfindlichen Selenolats. Dabei kann entweder nicht umgesetztes Edukt oder durch zerfallende, instabile Elementselenolato-Verbindungen freigesetztes " $[\text{SecpW}(\text{CO})_3]^-$ " oxidiert werden. Ein möglicher Grund für die Instabilität der $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]$ -Element-Verbindungen bzw. für das Scheitern der Synthese derselbigen ist der im Vergleich zu den organischen Selenolato-Liganden große sterische Anspruch der metallorganischen Reste, der zu sehr uneinheitlichen Produkten führen oder die Bildung der Selenolato-Verbindungen ganz verhindern kann.

Während organische Selenolate oder Selenole bei geeigneten Bedingungen mit fast allen elektrophilen organischen Verbindungen zur Reaktion zu bringen sind, gelingt dies mit Selenolaten des Typs " $\text{M}'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) nur bei besonders für nukleophile Substitutionen aktivierten Substanzen. So reagieren die metallorganischen Selenolate unter Bedingungen, bei denen sie sich nicht zersetzen, nicht mit einfachen oder polyfluorierten Alkylhalogeniden, α,β -ungesättigten Halogenverbindungen oder aktivierten, halogenierten Aromaten. Ebenso gelingt die Spaltung von zyklischen Estern, die von organischen Selenolaten glatt am ω -Kohlenstoff gespalten werden, mit den metallorganischen Selenolaten nicht. Umsetzungen mit einfachen Carbonsäurechloriden, Chloroformiaten, benzyllischen, allyllischen, sowie einigen weiteren aktivierten Halogenverbindungen führen dagegen in moderaten Ausbeuten unter Salzeliminierung zu den korrespondierenden Organoselenolato-Komplexen. Bei der Reaktion der metallorganischen Selenolate mit sehr reaktiven Halogenfunktionen (z. B. in 2-Brom-2-(*tert*butoxycarbonylamino)essigsäure-ethyl-ester) erfolgt wahrscheinlich zunächst schnell eine Substitution, die gebildeten Komplexverbindungen sind allerdings sehr instabil und können nicht isoliert werden. Da die meisten konventionellen Methoden zur Darstellung von Organoselenolato-Komplexen von den organischen Selenolaten oder deren Diseleniden ausgehen und diese nicht oder nur unter großem Aufwand mit zum Teil sehr schlechten Ausbeuten dargestellt werden können, ist die Synthese der Komplexe ausgehend von metallorganischen Selenolaten eine gute Ergänzung zu den etablierten Reaktionswegen.

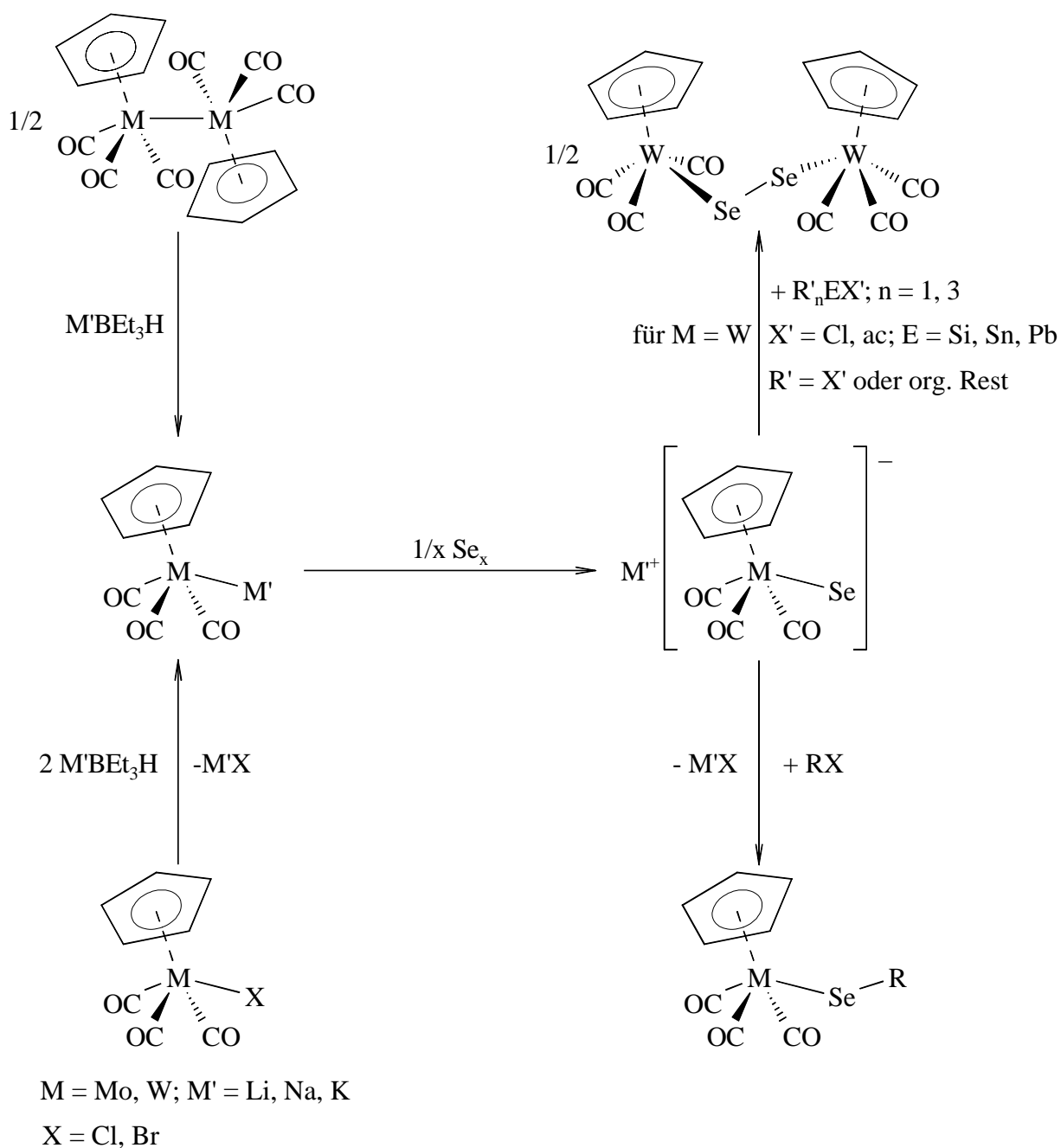


Abb. 7.1: Darstellung von " $\text{M}'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($\text{M}' = \text{Li, Na, K}$; $\text{M} = \text{Mo, W}$) und Umsetzung mit Elektrophilen der IV. Hauptgruppe

Die neu synthetisierten Selenolato-Komplexe (**1** bis **16**) sind orangefarben bis rot und unter Schutzgas mehrere Monate stabil. Als besonders geeignete Analyseverfahren für die Komplexe erweist sich die ^{77}Se -NMR-Spektroskopie, da sich der Verschiebungsbereich für Organoselenverbindungen je nach Substitution und Molekülstruktur über ca. 3000 ppm erstreckt und der ^{77}Se -Kern eine große Empfindlichkeit gegenüber seiner elektronischen Umgebung aufweist. So sind die chemischen Resonanzen für die Molybdänselenolato-Komplexe (**4** bis **6** und **11** bis **15**) gegenüber den entsprechenden Wolframkomplexen (**1** bis **3**, **7** bis **10** und **16**) bei nur geringen Abweichungen um ca. 40 ppm zu Tieffeld

verschoben. Beim Übergang von den Monoselenocarboxylato- zu den O-Organylseleno-carbonato-Komplexen erfährt die ^{77}Se -Resonanz eine Hochfeld-Verschiebung um etwa 160 ppm. Die chemische Resonanz des ^{77}Se -Kerns bei den Allylselenolato-Komplexen ist noch um weitere 300 ppm zu Hohem Feld verschoben.

In den Massenspektren zeigen die Molybdän- und Wolframselenolato-Komplexe das gleiche Fragmentierungsmuster. Nach der Ionisierung wird zunächst eine Carbonylgruppe abgespalten. Ausgehend von diesem Fragment treten dann vier verschiedene Abbauwege mit für die einzelnen Komplexklassen unterschiedlichem Gewicht auf: Abspaltung des gesamten Selenolato-Liganden, Abspaltung des organischen Restes aus dem Selenolato-Liganden, Abspaltung von COSe aus dem Selenolato-Liganden und sukzessiver Abbau der Carbonylgruppen.

Von den Molybdän-Verbindungen **4** und **22** und den Wolfram-Verbindungen **1** und **8** bis **10** konnten Kristallstrukturen bestimmt werden. Während von Verbindungen vom Typ $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeR}]$ bereits einige Festkörperstrukturen bestimmt werden konnten, stellen die Strukturen von **4** und **22** die ersten Röntgenstrukturanalysen von monomeren Molybdän-Komplexen desselben Typs dar. In Übereinstimmung mit den identischen Kovalenzradien von Molybdän und Wolfram zeigen die bestimmten Metall-Selen-Bindungslängen nur eine geringe Varianz. In allen Strukturen mit einer an Selen gebundenen Acylgruppe (**4**, **1**, **8** bis **10**) beträgt die Bindungslänge zwischen 262.5 und 263.0 pm. Lediglich in der Struktur des Trimethylsilylmethylselenolato-Komplexes (**22**) findet sich mit einer Bindungslänge von 265.05(5) pm eine gewisse Abweichung. Sämtliche Metall-Selen-Bindungslängen liegen im oberen Bereich für eine normale Einfachbindung. Die Selen-Kohlenstoff-Bindungen zeigen eine größere Abhängigkeit vom organischen Rest und damit eine größere Varianz. Sie haben eine Länge zwischen 191.6(7) (**10**) und 196.7(3) pm (**22**) und liegen somit im unteren Bereich für Einfachbindungen. Dies könnte bei den Komplexen mit einer Acylfunktion im organischen Rest, bei denen die kürzesten Bindungen auftreten, auf eine Delokalisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung zurückzuführen sein. Einen Hinweis auf diese Delokalisierung liefert die planare Anordnung der entsprechenden Atome im Selenolat-Liganden. Die Selenatome zeigen unter Einbeziehung der beiden freien Elektronenpaare eine leicht verzerrte tetraedrische Koordination. Die Metall-Selen-Kohlenstoff-Winkel sind dabei mit Werten zwischen 102.87 (Mittelwert) (**8**) und 105.39(17)° (**9**) gegenüber dem normalen Tetraederwinkel geringfügig gestaucht.

In Analogie zu den Selenolaten des Typs " $\text{M}'[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) reagiert " $\text{M}'_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ " ebenfalls nur mit organischen Elektrophilen, die für nukleophile Substitutionen besonders aktiviert sind. Als weitere Einschränkung kommt die starre Geometrie des zentralen Mn_2Se_2 -Vierrings hinzu, die Umsetzungen mit zwei- oder mehrfach funktionalen Elektrophilen durch die Möglichkeit der Oligo- oder Polymerisation

erschwert. Bei der Reaktion von " $M'_2[Mn_2(CO)_8(\mu-Se)_2]$ " mit einfachen benzyllischen Halogeniden, Carbonsäurechloriden und Chloroformiaten gelingt die Synthese der korrespondierenden $[Mn(CO)_4(\mu-SeR)]_2$ -Komplexe in moderaten bis guten Ausbeuten. Die Synthese eines Trimethylsilylmethylselenolato-Komplexes gelingt dagegen im Gegensatz zur Umsetzung von " $M'[SecpM(CO)_3]$ " nicht. Diese Tatsache, die im Vergleich zu " $M'[SecpM(CO)_3]$ " höheren erzielten Ausbeuten und die geringere Anzahl von Nebenreaktionen legen die Annahme nahe, daß " $M'_2[Mn_2(CO)_8(\mu-Se)_2]$ " im Vergleich zu den NG-VI-Selenolaten das schwächere Nukleophil, möglicherweise durch seine bivalente Koordination im Selenolat, darstellt. Dennoch werden auch von " $M'_2[Mn_2(CO)_8(\mu-Se)_2]$ " mit 2-Brom-2-(*tert*butoxycarbonylamino)essigsäure-ethylester keine stabilen Produkte gebildet. Da das Reaktionsverhalten der Selenolate vom Typ " $M'_2[Mn_2(CO)_8(\mu-Se)_2]$ " dennoch im allgemeinen dem der NG-VI-Selenolate gleicht, ergibt sich auch hier eine gute Ergänzung zu den konventionellen Methoden zur Synthese von Organoselenolato-Komplexen.

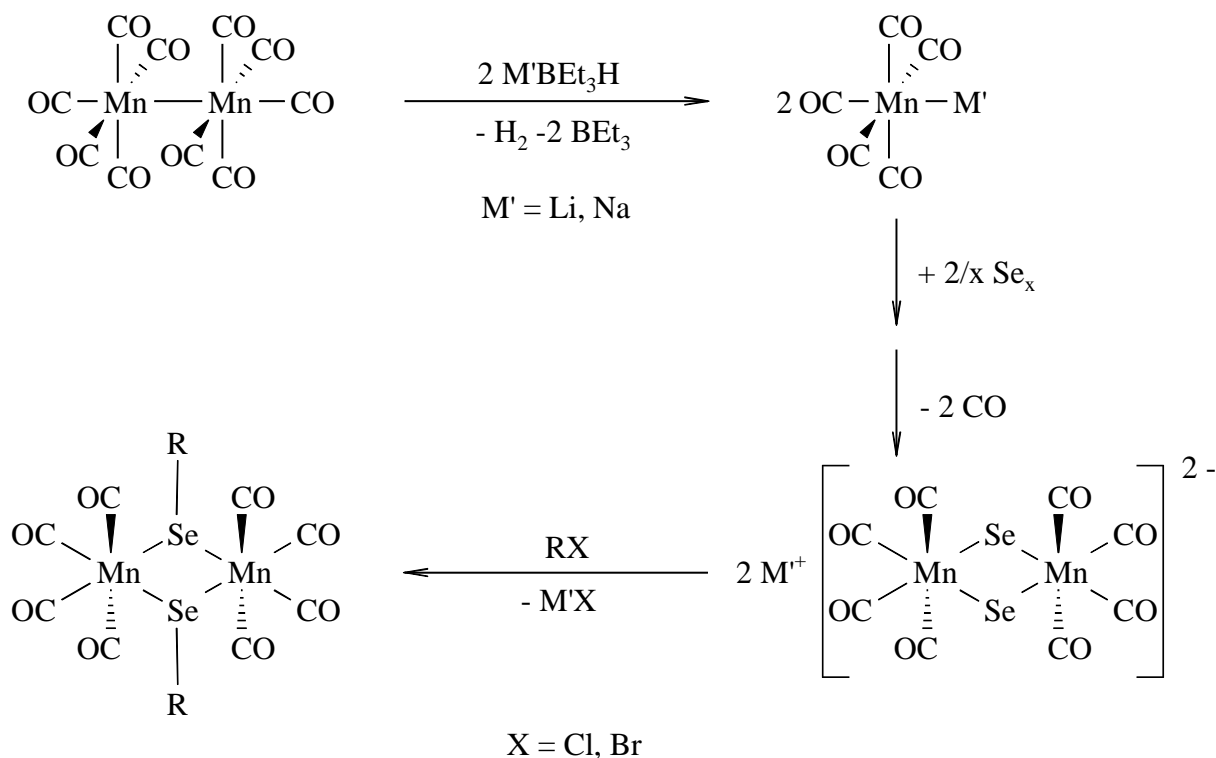


Abb. 7.2: Darstellung von " $M'_2[Mn_2(CO)_8(\mu-Se)_2]$ " ($M' = Li$ und Na) und Umsetzung mit organischen Halogenverbindungen

Die neu synthetisierten, unter Schutzgas mehrere Monate stabilen, zweikernigen Selenolato-Komplexe (**17** bis **19**) sind orangefarben bis rot. Die chemische Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigt auch bei diesen Komplexen eine starke Abhängigkeit vom organischen Rest. Allerdings fällt die Hochfeld-Verschiebung beim Übergang von den Monoselenocarboxylato- zu den O-Organylselenocarbonato-Komplexen mit ca. 80 ppm nur halb so groß aus wie bei den entsprechenden Komplexen der VI. Nebengruppe. In den Massenspektren der drei

Komplexe werden die gleichen Fragmentierungen beobachtet, die auch bei den Molybdän- und Wolframselenolato-Komplexen auftreten, d. h. Abspaltung von SeR, R, COSe und CO. Diese werden allerdings durch eine homolytische Spaltung des Komplexes unter Bildung zweier $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{SeR}]^+$ -Fragmente ergänzt. Der Mn_2Se_2 -Vierring stellt somit ein wesentlich instabileres Fragment als vergleichbare Übergangsmetall-Chalkogen-Vierringe dar. Zentrales Element der von allen drei inversionssymmetrischen Komplexen mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Festkörperstrukturen ist der Mn_2Se_2 -Vierring, in dem die beiden Manganatome durch die Selenatome überbrückt werden. Weder zwischen den Mangan- noch zwischen den Selenatomen treten bindende Wechselwirkungen auf. Die Mangan-Selen-Bindungslängen stimmen, unabhängig vom organischen Rest, sowohl innerhalb eines Moleküls als auch im Vergleich der Strukturen untereinander sehr gut überein und liegen mit Beträgen zwischen 249 und 251.5 pm im Bereich einer Einfachbindung. Auf Grund der starren Vierring-Geometrie ist die Koordination des Mangans verzerrt oktaedrisch, und im Zusammenhang mit der zusätzlichen Bindung weist das Selen eine sehr stark verzerrte tetraedrische Koordination auf. Die Selen-Kohlenstoff-Bindungslängen liegen zwischen 195.4(2) (**19**) und 199.01(17) pm (**17**), was jeweils einer normalen Einfachbindung entspricht.

Obwohl die neuen Komplexe **1** bis **19** unter Schutzgas und Standardbedingungen lange Zeit stabil sind und sich die meisten beim Schmelzen nicht zersetzen, ist ihre Stabilität an der Luft und in Lösung wesentlich geringer. Bei der Durchführung von Reaktionen an weiteren funktionellen Gruppen im organischen Rest neben der Selen-Funktion (untersucht werden $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})]_2$ (**19**) und $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ [⁰⁹¹]) kommt es bei Temperaturerhöhungen zur Zersetzung der Komplexe unter Selenabscheidung. Dies geschieht bei **19** bereits ab ca. 50 °C, bei $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ oberhalb von 65 °C. Die durchgeführten Substitutions-, Additions- und katalysierten Metathesereaktionen gelingen nicht. Dies ist neben der geringen thermischen Stabilität und einigen weiteren Faktoren in erster Linie auf das Vorhandensein von weiteren reaktiven Zentren zurückzuführen. Dies kommt auch in der Diversifikation der Fragmentierungen in den Massenspektren der Komplexe zum Ausdruck. Die reduktive Spaltung der Komplexe z. B. mit Alkalimetallborhydriden führt zur Freisetzung der korrespondierenden organischen Selenolate, womit die Komplexe zur potentiellen Quelle für diese zum Teil nur sehr schwer synthetisierbaren Verbindungen werden.

Ausgehend von den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnissen böten sich Untersuchungen mit dem Ziel an, das Spektrum an metallorganischen Selenolaten zu erweitern. Dies bezieht sich einerseits auf die eingesetzten Übergangsmetalle und andererseits auf die Koordinationssphäre der Metalle. Nur bei einem sehr breiten Spektrum an verschiedenen Selenolaten stellt der neue Syntheseweg eine echte Ergänzung zu den konventionellen Methoden zur Synthese von Organylselenolato-Komplexen dar. Ein weiteres potentiell Untersuchungsfeld ergäbe sich aus der Möglichkeit, " $\text{M}'_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se})_2]$ "

gezielt mit reaktiven, bifunktionellen organischen Elektrophilen umzusetzen um so oligo- oder polymere Übergangsmetallverbindungen herzustellen.

Kapitel 8

Experimenteller Teil

8.1 Allgemeiner Experimenteller Teil

8.1.1 Arbeitstechniken

Sämtliche Reaktionen wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit mittels der Standard-Schlenktechnik^[153] durchgeführt. Die eingesetzten Glasapparaturen wurden zunächst evakuiert, ausgeheizt und im Anschluß mit Schutzgas beschickt. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet, welcher mit Hilfe eines beheizten BTS-Katalysators der Firma *BASF*, Ludwigshafen, vom Restsauerstoff befreit und durch Blaugel und Phosphorpentoxid mit Feuchtigkeitsindikator getrocknet wurde. Zur Abtrennung von Feststoffen wurden Umkehrfritten verwendet; fein verteilte oder kolloidale Niederschläge wurden über Kieselgur filtriert. Die Kühlung von Reaktionsgemischen wurde mittels Mischungen von Ethanol bzw. Methanol mit flüssigem Stickstoff durchgeführt. Die Angabe „im Vakuum“ bezieht sich, soweit nicht anders angegeben, auf einen Druck von 0.02 mbar. Zur Erzeugung der Vakua wurden Öl-Drehschieberpumpen der Firma *Edwards* eingesetzt. Umsetzungen mit lichtempfindlichen Substanzen erfolgten unter Lichtausschluß in mit Aluminiumfolie abgedunkelten Apparaturen. Photoreaktionen wurden mit Hilfe einer 250 W Lampe vom Typ Photorescenta der Firma *Philips* durchgeführt. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden DC-Plastikfolien Polygram Sil G/UV₂₅₄ bzw. Polygram ALOX N/UV₂₅₄ der Firma *Macherey Nagel & Co*, Düren, verwendet. Farblose, UV-aktive Verbindungen wurden mit einer UV-Lampe der Firma *Haeraeus* durch UV-Löschung bei 254 nm detektiert. Farblose und nicht UV-aktive Verbindungen wurden durch Besprühen mit einer Lösung von 10 % H₂SO₄ in Ethanol und anschließendes Erhitzen auf 180 °C bzw. durch Anfärben in einer Iod-Kammer detektiert. Bei Bedarf wurde die Dünnschichtchromatographie unter Schutzgas durchgeführt. Säulenchromatographische Reinigungen wurden an Kieselgel 60 (63 – 200 µm) bzw. Aluminiumoxid 90 (basisch, Aktivitätsstufe I) der Firma *Merck*, Darmstadt, vorgenommen. Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Reinigung bei 8 °C und unter Schutzgas. Für die Reinigung von Amin-Verbindungen wurde das Kieselgel mit einer 3 %igen Lösung von Triethylamin im Laufmittel vorbehandelt.

Literaturbekannte Verbindungen wurden in der Regel durch ¹H-, ¹³C-NMR-Spektroskopie, massenspektroskopisch, elementaranalytisch und/oder mittels Bestimmung der Zellparameter identifiziert.

8.1.2 Meßmethoden und Geräte

Die nicht korrigierten **Schmelz-** und **Zersetzungstemperaturen** wurden mit einer Schmelztemperaturbestimmungs-Apparatur vom Typ 510 der Firma *Büchi* bestimmt. Die Bestimmung der Schmelztemperatur von **12** erfolgte durch langsames Auftauen einer auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlten Probe in einem Ethanol-Stickstoff-Kältebad.

Die Durchführung der **Elementaranalysen** erfolgte im Analytischen Labor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig. Die Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehaltes erfolgte mit einem analytischen Gaschromatographen der Firma *Carlo Erba* oder mit einem Gaschromatographen Vario EL der Firma *Elementar*.

Die EI- und CI-**Massenspektren** (MS) wurden an einem Massenspektrometer MAT 8430 der Firma *Finnigan* bei 70eV aufgenommen. Für die CI-Messungen wurde Ammoniak als Reagenzgas verwendet.

Die **Infrarotspektren** wurden auf einem Spektrometer vom Typ FTS 165 der Firma *Biorad* aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Pressling oder als Film einer Lösung in Dichlormethan im Bereich von $\nu = 4000 - 220\text{ cm}^{-1}$ vermessen. Für die Protokollierung der Bandenintensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: vs (*very strong*), s (*strong*), m (*medium*) und w (*weak*). Die Angabe von Schwingungsbanden beschränkt sich hierbei auf eine Auswahl des CO-Bereiches für die Übergangsmetallkomplexe.

Die Aufnahme der **Kernresonanzspektren** erfolgte auf folgenden Geräten der Firma *Bruker*, Rheinstetten:

AC200: ^1H -, ^{13}C - und ^{77}Se -NMR; Betriebsfrequenzen: 200.13, 50.32 und 38.17 MHz.

DRX400: ^1H und ^{13}C -NMR; Betriebsfrequenzen: 400.13 und 100.61 MHz.

Die Protonenspektren wurden in Chloroform- d_1 , Dimethylsulfoxid- d_6 , Aceton- d_6 , Dichlormethan- d_2 , Benzol- d_6 und Methanol- d_4 aufgenommen. Als Referenz wurden die Restprotonensignale bei $\delta = 7.25\text{ ppm}$ (CDCl_3), $\delta = 2.50\text{ ppm}$ (CD_3SOCD_3), $\delta = 2.04\text{ ppm}$ (CD_3COCD_3), $\delta = 5.31\text{ ppm}$ (CD_2Cl_2), $\delta = 7.15\text{ ppm}$ (C_6D_6) und $\delta = 3.35$ und 4.78 ppm (CD_3OD) verwendet. Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in CDCl_3 [$\delta(\text{CDCl}_3) = 77.05\text{ ppm}$], CD_3SOCD_3 [$\delta(\text{CD}_3\text{SOCD}_3) = 39.50\text{ ppm}$], CD_3COCD_3 [$\delta(\text{CD}_3\text{COCD}_3) = 29.8$ bzw. 206.3 ppm] und C_6D_6 [$\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.0\text{ ppm}$] aufgenommen. Die im Text aufgeführten NMR-Daten wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter Verwendung von Chloroform- d_1 ermittelt. Die Aufnahme der ^{77}Se -NMR-Spektren erfolgte in CDCl_3 mit Me_2Se als externem Standard. Die Konzentration der Substanzen betrug zwischen 10 und 100 mg pro ml Lösungsmittel. Die Aufnahme der Heterokernmessungen (^{13}C und ^{77}Se) erfolgte generell unter ^1H -

Breitbandentkopplung. Die Signalmultiplizitäten der Protonenresonanzen werden wie folgt abgekürzt: s (**S**ingulett), d (**D**ublett), t (**T**riplett), q (**Q**uartett), m (**M**ultiplett) und m_c (Zentrum eines **M**ultipletts). Sämtliche NMR-Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Zuordnung der Resonanzen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren erfolgten im Zweifel mit Hilfe eines "NMR-Predictors" der Firma *Advanced Chemistry Development*.

8.1.3 Röntgenstrukturanalysen

Die Datensammlungen erfolgten auf Vierkreisdiffraktometern der Firmen *Siemens* (Typ P4) und *STOE* (Typ STADI-4), sowie auf einem Flächenzähler der Firma *Bruker* (Typ SMART 1000 CCD) unter Verwendung von monochromatisierter Mo-K_α-Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm. Alle Diffraktometer waren mit einem Tieftemperaturaufsatz LT-2 ausgerüstet; die Datensammlungen wurden bei –100 (*Siemens* P4), –130 (*STOE* STADI-4) und –130 bzw. –140 °C (*Bruker* SMART 1000 CCD) durchgeführt, wozu die Kristalle in Inertöl (Typ RS 3000, Firma *Riedel de Haen*) zunächst auf einem Glasfaden montiert und dann in den Kaltgasstrom gebracht wurden. Die Messungen erfolgten im ω-Modus (*Siemens* P4), ω/θ-Modus (*STOE* STADI-4) bzw. im ω- und im φ-Modus (*Bruker* SMART). Für die Datensammlungen auf dem *Siemens* P4 und dem *STOE* STADI-4 wurden zur Absorptionskorrektur ψ-scans durchgeführt;^[154] die Absorptionskorrektur für die mit dem Flächenzähler gemessenen Daten erfolgte ebenfalls semi-empirisch durch Mehrfachbestimmungen des Datensatzes. Die Strukturen wurden entweder mit der Pattersonmethode^[009, 010] oder mit Direkten Methoden gelöst^[155] und mit Hilfe von "Least-Squares"-Methoden auf F² verfeinert (unter Einbeziehung der Gewichtungsfunktion $w^{-1} = [\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]$ mit $P = 1/3 (F_0^2 + 2F_c^2)$; a, b Gewichtungsparameter).^[156] Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop, die Wasserstoffatome isotrop verfeinert. Zur Berechnung der Wasserstoffatomlagen wurden idealisierte starre Gruppen (RCH₃) oder ein Reitermodell verwendet, jeweils mit vorgegebenen Bindungslängen und -winkeln und mit berechneten Auslenkungsparametern der Form $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$.

Tab. 8.1: Eingesetzte Programme

Diffraktometer	STOE STADI-4	Siemens P4	Bruker SMART
Datensammlung	DIF4	XSCANS	SMART
Datenreduktion	REDU4	XSCANS	SAINT
Absorptionskorrektur	XEMP	XEMP	SADABS
Raumgruppenbestimmung	XPREP	XSCANS	XPREP

Diffraktometer	STOE STADI-4	Siemens P4	Bruker SMART
Strukturlösung	SHELXS-86 bzw. SHELXS-97 ^[155]		
Strukturverfeinerung	SHELXL-93 bzw. SHELXL-97 ^[156]		
Molekülgrafik	Siemens XP		

Weitere Angaben zur Kristallstrukturbestimmung finden sich im kristallographischen Anhang (Kap. 10.3), ausgesuchte Bindungslängen und -winkel sowie Angaben zu den Wasserstoffbrücken in den Kapiteln 4 und 5.

8.1.4 Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[157-159] getrocknet, unter Schutzgasatmosphäre destilliert und in Braunglasflaschen über Molekularsieb (3 bzw. 4 Å) aufbewahrt.

Folgende Chemikalien waren kommerziell erhältlich:

CBr_3F , CCl_3F , CCl_3CF_3 , 9-Chlormethyl-anthracen, Tetrahydrofurfurylchlorid, 1-Chlor-2-methyl-1-propen, 1-Chlor-3-methyl-2-buten, 2,3-Bis-(brommethyl)-chinoxalin, *trans*-1,4-Dibrom-2-buten, *cis*-1,4-Dichlor-2-buten, Triphenylzinnchlorid, *tert*-Butyl-dimethylsilylchlorid, 1M Lösungen von $\text{M}'\text{BEt}_3\text{H}$ in THF bzw. Toluol ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}$ und K) (alle *Aldrich*), *tert*-Butanol (*Merck*), Bromacetonitril, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl, Azobis(isobutyronitril), N-Bromsuccinimid, Di-*tert*-butylpyrocarbonat (alle *Acros*) und Bis-(tricyclohexylphosphin)-benzylidenruthenium(II)-dichlorid (*Fluka*).

Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturmethoden bzw. leicht abgewandelten Synthesevorschriften dargestellt:

$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]^{[055]}$, $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]^{[049, 050]}$, $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]^{[049, 050]}$, $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2^{[160]}$, $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]^{[091]}$, $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{SiMe}_3]^{[046]}$, $\text{EtOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{NH}^t\text{BOC}^{[161]}$, $\text{EtOC}(\text{O})\text{CHBrNH}^t\text{BOC}^{[162]}$, $\text{L-EtOC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{NH}^t\text{BOC}^{[161]}$, Di(4-chlorcarbonyl-benzol-sulfonyl)methylamin^[163, 164].

Das Silber-di(4-carboxybenzolsulfonyl)amid wurde freundlicherweise von Prof. Dr. A. Blaschette, TU Braunschweig, zur Verfügung gestellt.

Alle nicht erwähnten Verbindungen waren entweder im Arbeitskreis vorrätig oder im Chemikalienlager der TU Braunschweig erhältlich.

8.1.5 Handhabung und Entsorgung der Chemikalien

Alle beschriebenen Umsetzungen wurden unter Laborabzügen und mit angemessener Schutzkleidung durchgeführt. Im Umgang mit den Chemikalien wurden die Gefahrenhinweise (R-Sätze) und die Sicherheitsratschläge (S-Sätze) befolgt. Bei Verbindungen mit unbekannten Eigenschaften wurde stets von höchster Toxizität ausgegangen.^[165, 166] Die Entsorgung von Chemikalien wurde nach den gültigen Rechtsvorschriften (Chemikaliengesetz, Gefahrstoffverordnung) und nach Literatur [167] vorgenommen. Lösungsmittel wurden, wenn möglich, zurückgewonnen und teilweise wiederverwertet. Andernfalls wurden sie in gekennzeichneten Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt. Alkalimetallreste aus der Lösungsmittelvorbereitung wurden vorsichtig mit Isopropanol oder Ethanol in die entsprechenden Alkoholate überführt, hydrolysiert und neutralisiert. Rückstände von Phosphorpentaoxid aus der Trocknung von Lösungsmitteln wurden von Lösungsmittelresten befreit und vorsichtig hydrolysiert. Die Lösungen wurden anschließend neutralisiert, eingeeengt und die Rückstände in fester Form als Sonderabfall entsorgt. Schwermetalle wurden in die schwerlösliche Oxide bzw. Sulfide überführt und nach Trocknung den Sonderabfällen zugeführt. Verbrauchtes Kieselgel wurde zur Entfernung löslicher Bestandteile gewaschen, anschließend von Lösungsmitteln befreit und in gesonderten Feststoffbehältern zur Entsorgung gebracht.

8.2 Durchführung der Versuche zu Kapitel 2

8.2.1 Darstellung von " $M'[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " mit $M' = \text{Li, Na und K}$

1.00 g $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (2.71 mmol) bzw. 902 mg $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$ (1.36 mmol) werden in 20 ml THF gelöst und mit 5.42 ml (5.42 mmol) bzw. 2.71 ml (2.71 mmol) 1.0 M $M'\text{BEt}_3\text{H}/\text{THF}$ -Lösung (oder Toluol-Lösung) ($M' = \text{Li, Na, oder K}$) versetzt. Daraufhin setzt sofort eine Gasentwicklung (H_2) ein und die Reaktionslösung färbt sich hellbraun. Man läßt 15 min bei Raumtemperatur rühren und gibt dann 214 mg graues Selen zur Reaktionslösung dazu. Das Selen beginnt sofort zu reagieren und der Ansatz färbt sich sehr schnell dunkelbraun. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur hat sich das Selen annähernd vollständig aufgelöst. Das auf diesem Weg hergestellte " $M'[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " ist nicht isolierbar und nur für begrenzte Zeit beständig. Es muß daher sofort umgesetzt werden.

Bei einem alternativen Syntheseweg kann die 1.0 M $M'\text{BEt}_3\text{H}/\text{THF}$ -Lösung auch im Überschuß eingesetzt werden (ca. 7.00 bzw. 3.50 ml) (7.00 bzw. 3.50 mmol). Es wird ebenfalls 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Zugabe des Selens wird der Ansatz noch mit 1.00 ml $t\text{BuOH}$ (10.5 mmol) zur Vernichtung des Überschusses an $M'\text{BEt}_3\text{H}$ versetzt und weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird wie oben beschrieben fortgefahren.

8.2.2 Darstellung von " $M'[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$ " mit $M' = \text{Li, Na und K}$

Zu einer Lösung von 665 mg $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$ (1.36 mmol) bzw. 761 mg $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (2.71 mmol) in 20 ml THF werden 2.71 ml (2.71 mmol) bzw. 5.42 ml (5.42 mmol) 1.0 M $\text{MBEt}_3\text{H/THF}$ -Lösung (oder Toluol-Lösung) gegeben. Es tritt eine starke Gasentwicklung (H_2) ein und die Reaktionslösung färbt sich grün-braun. Es wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 214 mg (2.71 mmol) grauem Selen versetzt. Das Selen beginnt sofort mit dem Carbonylorganometallat zu reagieren und der Ansatz färbt sich braun. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion abgeschlossen. " $M'[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$ " ist nicht isolierbar und nur für kurze Zeit umsetzbar. Der Syntheseweg kann wie in Kapitel 8.2.1 für das " $M'[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " beschrieben modifiziert werden.

8.2.3 Darstellung von " $\text{Na}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " ($M = \text{Mo, W}$) über isoliertes $\text{Na}[\text{cpM}(\text{CO})_3]$

Die in den Kapiteln 8.2.1 und 8.2.2 beschriebene Synthese kann auf der Stufe des $\text{Na}[\text{cpM}(\text{CO})_3]$ ($M = \text{Mo, W}$) angehalten werden. Dazu wird vor der Zugabe des Selen das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird das Carbonylorganometallat im Vakuum über mehrere Stunden auf 60 °C erwärmt, um das BEt_3 -THF-Addukt zu entfernen. $\text{Na}[\text{cpM}(\text{CO})_3]$ ist unter Schutzgasatmosphäre über mehrere Wochen stabil. Wird $\text{Na}[\text{cpM}(\text{CO})_3]$ im Anschluß wieder in THF aufgenommen, so reagiert es wie in den Kapiteln 8.2.1 und 8.2.2 beschrieben mit grauem Selen. Auch die Reaktivität des " $\text{Na}[\text{SecpM}(\text{CO})_3]$ " gegenüber organischen Elektrophilen bleibt unverändert.

8.2.4 Darstellung von " $M'_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " mit $M' = \text{Li und Na}$

500 mg $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (1.28 mmol) werden in 20 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur mit 3 ml 1.0 M $M'\text{BEt}_3\text{H/THF}$ -Lösung (3.00 mmol) ($M' = \text{Li und Na}$) versetzt, wobei die gelbe Farbe der Reaktionslösung nach dunkelrot umschlägt. Nach 15 min Rühren wird zur Vernichtung des Überschusses $M'\text{BEt}_3\text{H}$ 1 ml $t\text{BuOH}$ (10.5 mmol) zugegeben und weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz mit 202 mg grauem Selen (2.56 mmol) versetzt, woraufhin eine Gasentwicklung (CO) einsetzt und sich die Reaktionslösung dunkelrotbraun färbt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird weitere 30 min gerührt. Das so synthetisierte " $M'_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " ist nicht isolierbar und nur für begrenzte Zeit beständig. Es muß daher sofort umgesetzt werden.

Bei einem alternativen Syntheseweg kann die 1.0 M $M'\text{BEt}_3\text{H}$ -Lösung in THF auch stöchiometrisch eingesetzt werden (2.56 ml entsprechend 2.56 mmol). Die Zugabe von $t\text{BuOH}$ vor dem Hinzufügen des Selen zur Vernichtung des Überschusses an $M'\text{BEt}_3\text{H}$ entfällt dann. Die weitere Durchführung erfolgt wie oben beschrieben.

8.3 Durchführung der Versuche zu Kapitel 3

8.3.1 Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit ^{tert}Butyldimethylchlorsilan

"Na[SecpW(CO)₃]" wird gemäß Kapitel 8.2.1 aus 1.0 g [cpW(CO)₃Cl] (2.71 mmol), 5.4 ml einer 1.0 M NaBEt₃H/THF-Lösung und 214 mg grauem Selen (2.71 mmol) in 20 ml THF hergestellt. Zu dieser Lösung werden 1.23 g ^{tert}Butyldimethylchlorsilan (8.13 mmol) hinzu gegeben, woraufhin langsam eine Grünfärbung eintritt. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, filtriert und bei -18 °C kristallisiert. Der Rückstand der anschließenden Filtration kann als kaum, mit in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Zersetzungsprodukten, verunreinigtes [cpW(CO)₃Se]₂ identifiziert werden (690 mg, 0.838 mmol entsprechend 61.8 % d. Th.).

8.3.2 Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Zinn(IV)chlorid

Das "Na[SecpW(CO)₃]" wird wie in Kapitel 8.2.1 beschrieben dargestellt (Ansatzgröße 2.71 mmol [cpW(CO)₃Cl]). Anschließend werden zum Reaktionsansatz 0.4 ml Zinn(IV)chlorid (0.679 mmol) in 10 ml Toluol langsam zugetropft, was zu einer Grünfärbung der Reaktionslösung führt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie. Nach sechs Stunden Rühren bei Raumtemperatur hat sich ein weißer Niederschlag gebildet und die Reaktion wird durch Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum abgebrochen. Der Ansatz wird dann in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Anschließend wird eine säulenchromatographische Aufarbeitung an 30 cm Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel durchgeführt. Zunächst eluieren Spuren von [cpW(CO)₃]₂ bzw. [cpW(CO)₃Cl] und als Hauptfraktion [cpW(CO)₃Se]₂ (780 mg, 0.947 mmol entsprechend 69.8 % d. Th.). Abgesehen von Zinn(II)chlorid (Kakothelin-Nachweis) können keine zinnhaltigen Produkte nachgewiesen werden.

8.3.3 Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Triphenylchlorstannan

Die Herstellung von "Na[SecpW(CO)₃]" erfolgt gemäß Kapitel 8.2.1 (Ansatzgröße 2.71 mmol [cpW(CO)₃Cl]). Im Anschluß wird der Reaktionsansatz mit 1.05 g Triphenylchlorstannan (2.71 mmol) versetzt und der Reaktionsverlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Ansatz in Toluol aufgenommen und filtriert. Eine säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches (20 cm Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan/Petroleumbenzin 1 : 1) liefert als einzige laufende Fraktion (neben Spuren von drei nicht identifizierten Verbindungen) [cpW(CO)₃Se]₂ (420 mg, 0.510 mmol entsprechend 37.6 % d. Th.).

8.3.4 Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Zinn(II)chlorid im Verhältnis 3.5 : 1

Das "Na[SecpW(CO)₃]" wird wie in Kapitel 8.2.1 beschrieben dargestellt (Ansatzgröße 2.71 mmol [cpW(CO)₃Cl]). Anschließend wird das THF im Vakuum entfernt, 147 mg (0.775 mmol) Zinn(II)chlorid hinzu gegeben und der Reaktionsansatz in Acetonitril aufgenommen. Nach einer bestimmten Reaktionszeit erfolgt dann die Zugabe eines Salzklorids mit einem großen Kation (0.775 mmol). Die genauen Reaktionsparameter sind in Tabelle 8.2 wiedergegeben. Nach Abbruch der Reaktion wird das Acetonitril im Vakuum entfernt, der Ansatz in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und bei –18 °C aus variierenden Lösungsmittelgemischen (z. B.: Ethanol/Diethylether oder Dichlormethan/Petroleumbenzin) kristallisiert.

Tab. 8.2: Reaktionsparameter und isolierte Verbindungen bei der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Zinn(II)chlorid im Verhältnis 3.5 : 1

Kation ^a	Reaktionszeit ^b [h]	Temperatur [°C]	isolierte Produkte
[Et ₄ N] ⁺ , 118 mg	2/4	25	[cpW(CO) ₃ Se] ₂ ^c
[Ph ₄ As] ⁺ , 325 mg	0/24	25	[cpW(CO) ₃ Se] ₂ ^c
[Ph ₄ As] ⁺ , 325 mg	0/8	40	[cpW(CO) ₃ Se] ₂ ^c
[Ph ₄ As] ⁺ , 325 mg	0/0.5	70	Zersetzung

a Mengenangaben beziehen sich auf das Chlorid; b Reaktionszeit vor und nach der Zugabe des Kations;

c verunreinigt

Die Ausbeuten an [cpW(CO)₃Se]₂ können auf Grund der nicht identifizierten, braunen Verunreinigung nicht genau bestimmt werden. Sie liegen jedoch deutlich unter 30 % d. Th.. Zinnhaltige Verbindungen werden nicht isoliert.

8.3.5 Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Blei(II)salzen im Verhältnis 2 : 1

Das "Na[SecpW(CO)₃]" wird entsprechend der in Kapitel 8.2.1 beschriebenen Darstellung hergestellt (Ansatzgröße 2.71 mmol [cpW(CO)₃Cl]). Daraufhin wird das THF im Vakuum entfernt, das Blei(II)salz (1.36 mmol) hinzu gegeben und in Acetonitril als Lösungsmittel aufgenommen. Die Reaktionstemperatur und die übrigen Reaktionsparameter finden sich in Tabelle 8.3. Nach Abbruch der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Schließlich erfolgt entweder eine säulenchromatographische Trennung der Reaktionsprodukte oder eine Aufarbeitung durch Kristallisation.

Tab. 8.3 Reaktionsparameter und isolierte Verbindungen bei der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Blei(II)salzen im Verhältnis 2 : 1

Blei(II)salz	Reaktionszeit [h]	Temperatur [°C]	isoliertes Produkt
PbCl ₂ , 377 mg	16	25	[cpW(CO) ₃ Se] ₂
PbCl ₂ , 377 mg	8	40	[cpW(CO) ₃ Se] ₂
PbCl ₂ , 377 mg	0.5	81	Zersetzung
Pbac ₂ , 445 mg	24	25	[cpW(CO) ₃ Se] ₂
Pbac ₂ , 445 mg	8	40	[cpW(CO) ₃ Se] ₂

Die Ausbeute an [cpW(CO)₃Se]₂ beträgt zwischen 280 mg (Kristallisation) und 590 mg (Säulenchromatographie) (0.340 bzw. 0.716 mmol entsprechend 25.1 bzw. 52.8 % d. Th.). Außer nicht umgesetztem Blei(II)salz können keine bleihaltigen Verbindungen isoliert werden.

8.3.5 Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Blei(II)salzen im Verhältnis 3.5 : 1

"Na[SecpW(CO)₃]" wird gemäß Kapitel 8.2.1 hergestellt (Ansatzgröße 2.71 mmol [cpW(CO)₃Cl]). Anschließend wird das THF im Vakuum entfernt und das Blei(II)salz (0.775 mmol) hinzu gegeben. Anschließend wird der Reaktionsansatz in Acetonitril aufgenommen und nach einer bestimmten Reaktionszeit (siehe Tab. 8.4) erfolgt dann die Zugabe eines Salzchlorids mit einem großen Kations (0.775 mmol). Die genauen Reaktionsparameter finden sich in Tabelle 8.4. Nach Abschluß der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in Dichlormethan bzw. Toluol aufgenommen und filtriert. Dabei wird ein schwarzer, in Königswasser löslicher Rückstand erhalten, bei dem es sich möglicherweise um Blei(II)selenid handelt. Schließlich wird bei -18 °C aus Dichlormethan/Diethylether kristallisiert (im Fall der letzten Reaktion in Tab. 8.4 nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung über 10 cm Kieselgel mit Acetonitril als Laufmittel).

Tab. 8.4: Reaktionsparameter und isolierte Verbindungen bei der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit Blei(II)salzen im Verhältnis 3.5 : 1

Blei(II)salz	Kation ^a	Reaktionszeit ^b [h]	Temperatur [°C]	isolierte Produkte
PbCl ₂ , 216 mg	[Et ₄ N] ⁺ , 118 mg	4/24	25	[cpW(CO) ₃ Se] ₂ ^c
PbCl ₂ , 216 mg	[Ph ₄ As] ⁺ , 325 mg	0/6	40	[cpW(CO) ₃ Se] ₂ ^c
Pbac ₂ , 252 mg	[Et ₄ N] ⁺ , 118 mg	1/16	25	[cpW(CO) ₃ Se] ₂ ^c
Pbac ₂ , 252 mg	[Ph ₄ As] ⁺ , 325 mg	2/6	40	[cpW(CO) ₃ Se] ₂ ^c
Pbac ₂ , 252 mg	[Ph ₄ As] ⁺ , 325 mg	0/0.5	70	[cpW(CO) ₃ Se] ₂

a Mengenangaben beziehen sich auf das Chlorid; b Reaktionszeit vor und nach Zugabe des Kations;

c verunreinigt

Die Ausbeuten an isoliertem [cpW(CO)₃Se]₂ können nicht genau bestimmt werden, da das Diselenid immer mit weiteren, nicht identifizierten, braunen Verbindungen ausfällt; sie liegen jedoch deutlich unter denen, die bei der Umsetzung im Verhältnis 2 : 1 erzielt werden. Eine Ausnahme bildet der Ansatz der einer kurzen säulenchromatographischen Aufarbeitung unterzogen wird. Hier liegt die Ausbeute bei 470 mg (0.570 mmol entsprechend 42.0 % d. Th.). Bleihaltige Verbindungen können nicht isoliert werden.

8.4 Durchführung der Versuche zu Kapitel 4

8.4.1 Reaktion von "Na[SecpW(CO)₃]" mit (Poly)-fluorhalogenalkanen

Gemäß Kapitel 8.2.1 wird "Na[SecpW(CO)₃]" aus 1.0 g [cpW(CO)₃Cl] (2.71 mmol), 5.4 ml einer 1.0 M Lösung von NaBEt₃H in THF und 214 mg grauem Selen (2.71 mmol) in 20 ml THF hergestellt. Zu der Lösung des Selenolats werden jeweils 0.5 ml des Fluorhalogenalkans gegeben (CFCl₃: 5.44 mmol; CBrF₃: 5.11 mmol; CF₃CCl₃: 4.21 mmol). Der Reaktionsansatz wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine deutliche Rotfärbung eintritt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in 15 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Schließlich wird das Produktgemisch einer säulenchromatographischen Aufarbeitung an 20 cm Kieselgel unterworfen; als Laufmittel dient ein Gemisch aus Dichlormethan/Petroleumbenzin im Verhältnis 1 : 1. Die isolierten Produkte finden sich in Tab. 8.5.

Tab. 8.5: Isolierte Produkte bei der Reaktion von "Na[SecpW(CO)₃]" mit (Poly)-fluorhalogenalkanen

Fluorhalogenalkan	Hauptprodukt	Nebenprodukte	
CFCl ₃	[cpW(CO) ₃ Cl], 0.42 g, 1.14 mmol = 42.1 % d. Th.	[cpW(CO) ₃] ₂ , 0.12 g, 0.18 mmol = 13.3 % d. Th.	[cpW(CO) ₃ Se] ₂ , 0.11 g, 0.13 mmol = 9.6 % d. Th.
CFBr ₃	[cpW(CO) ₃ Br], 0.38 g, 1.26 mmol = 46.5 % d. Th.	[cpW(CO) ₃] ₂ , 0.10 g, 0.15 mmol = 11.1 % d. Th.	
CF ₃ CCl ₃	[cpW(CO) ₃ Cl], 0.50 g, 1.36 mmol = 50.2 % d. Th.	[cpW(CO) ₃] ₂ , 0.10 g, 0.15 mmol = 11.1 % d. Th.	

8.4.2 Darstellung der [(η^5 -Cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)]selenolato-Derivate von Carbonsäuren

"Na[SecpW(CO)₃]" wird entsprechend der in Kapitel 8.2.1 beschriebenen Darstellung hergestellt (Ansatzgröße: 2.71 mmol [cpW(CO)₃Cl]). Die Lösung des Selenolats wird dann im Fall der monofunktionalen Carbonsäuren mit 1 ml Säurechlorid versetzt (Benzoylchlorid: 8.61 mmol, Phenyllessigsäurechlorid: 7.56 mmol bzw. Chloressigsäurechlorid: 12.6 mmol). Im Fall der bifunktionalen Carbonsäuren wird eine stöchiometrische Menge des Säurechlorids hinzugegeben (Phthaloylchlorid: 0.275 g, 1.36 mmol; Terephthaloylchlorid: 0.275 g, 1.36 mmol; Di(4-chlorcarbonylbenzolsulfonyl)methylamin: 0.592 g, 1.36 mmol). Bei allen Umsetzungen tritt spontan eine gelb-grüne Färbung der Reaktionslösung ein, die sich innerhalb der Reaktionszeit von 16 h noch intensiviert. Eine Ausnahme bildet die Umsetzung mit Di(4-chlorcarbonylbenzolsulfonyl)methylamin, bei der die Reaktionslösung sich unter Freisetzung von SO₂ grün-braun färbt. Bei allen Reaktionen wird der Verlauf mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach Abschluß der Reaktion wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, in 15 ml Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Schließlich wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Petroleumbenzin-Gemischen als Laufmittel (Verhältnis zwischen 1 : 1 und 1 : 3) säulenchromatographisch gereinigt.

Bei den Umsetzungen mit den Monocarbonsäurechloriden können die Monoselenocarboxylato-Komplexe isoliert werden. Bei allen dreien handelt es sich um in der amorphen Form gelbe bis gelb-orange, in der kristallinen Form orange bis hellrote Verbindungen, die in Dichlormethan, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Chloroform und THF gut löslich sind; in unpolaren Lösungsmitteln wie Petroleumbenzin oder Diethylether sind sie unlöslich bzw. schwer löslich. [cpW(CO)₃SeC(O)Ph] (**1**) und [cpW(CO)₃SeC(O)CH₂Ph] (**2**) sind unter Schutzgasatmosphäre mehrere Monate stabil; [cpW(CO)₃SeC(O)CH₂Cl] (**3**) zersetzt sich dagegen auch unter Schutzgasatmosphäre innerhalb einiger Tage. Als Nebenprodukte können

bei allen drei Reaktionen geringe Mengen $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ und $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$, sowie $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ bei der Umsetzung mit Chloressigsäurechlorid isoliert werden.

Die Umsetzungen mit Phthaloylchlorid und Terephthaloylchlorid liefern als isoliertes Hauptprodukt jeweils $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ (0.470 g, 0.570 mmol entsprechend 42.1 % d. Th. bzw. 0.510 g, 0.619 mmol entsprechend 45.6 % d. Th.) und als Nebenprodukt geringe Mengen an $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$. Im Fall der Reaktion mit Di(4-chlorcarbonylbenzolsulfonyl)methylamin kann nur eine geringe Menge verunreinigtes $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ isoliert werden.

**Benzoylselenolato-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)];
 $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (1)**

DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 1 : 1):	$R_f = 0.45$
Ausbeute:	730 mg (1.41 mmol) = 52 % d. Th.
Schmelzpunkt:	123 °C
$^1\text{H-NMR}$ (Aceton d_6):	8.12-8.08 (m, 2H, o-arom.); 7.64-7.55 (m, 1H, p-arom.); 7.51-7.42 (m, 2H, m-arom.); 5.95 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
$^{13}\text{C-NMR}$ -(Aceton d_6):	225.72, 215.72 (s, CO); 206.11 (s, Se-C(O)-Ph); 141.72 (s, <i>ipso</i> - C_6H_5); 133.23 (s, <i>p</i> - C_6H_5); 129.13 (s, <i>o</i> - C_6H_5); 128.55 (s, <i>m</i> - C_6H_5); 94.31 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
$^{77}\text{Se-NMR}$:	37.4 (s, $^1J_{\text{SeW}} = 17$ Hz)
IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$):	$\nu(\text{CO}) = 2032$ (vs), 1953 (vs), 1932 (vs); $\nu(\text{SeC}=\text{OPh}) = 1640$ (m)
MS (EI, m/z [%]):	518 $[\text{M}^+, 3]$; 490 $[\text{M}^+ - \text{CO}, 62]$; 434 $[\text{M}^+ - 3\text{CO}, 30]$; 406 $[\text{cpWSePh}^+, 28]$; 385 $[\text{cpW}(\text{CO})_2\text{Se}^+, 100]$; 357 $[\text{cpW}(\text{CO})\text{Se}^+, 68]$; 329 $[\text{cpWSe}^+, 81]$; 303 $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{WSe}^+, 26]$; 264 $[\text{WSe}^+, 4]$; 249 $[\text{cpW}^+, 4]$; 223 $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{W}^+, 3]$; 105 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+, 90]$; 77 $[\text{Ph}^+, 73]$; 51 $[\text{C}_4\text{H}_3^+, 28]$
Elementaranalyse:	$\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{SeW}) = 517.05$ g / mol
	ber. [%] C: 34.86 H: 1.95
	exp. [%] C: 34.58 H: 1.91

**Phenylacetylselenolato-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)];
[cpW(CO)₃SeC(O)CH₂Ph] (2)**

DC (CH ₂ Cl ₂ /PE 1 : 2):	R _f = 0.60
Ausbeute:	807 mg (1.52 mmol) = 56 % d. Th.
Schmelzpunkt:	> 101 °C Zersetzung
¹ H-NMR:	7.26-7.18 (m, 5H, Ph); 5.53 (s, 5H, η^5 -C ₅ H ₅); 4.01 (s, 2H, CH ₂)
¹³ C-NMR:	223.89, 212.41 (s, CO); 201.07 (s, Se-C(O)-CH ₂); 134.66 (s, <i>ipso</i> -C ₆ H ₅); 129.35 (s, <i>o</i> -C ₆ H ₅); 128.63 (s, <i>m</i> -C ₆ H ₅); 127.07 (s, <i>p</i> -C ₆ H ₅); 92,50 (s, η^5 -C ₅ H ₅); 56.45 (s, CH ₂)
⁷⁷ Se-NMR:	53.4 (s)
IR (KBr, [cm ⁻¹]):	ν (CO) = 2021 (vs), 1934 (vs), 1918 (vs); ν (SeC=OCH ₂) = 1677 (m)
MS (EI, <i>m/z</i> [%]):	532 [M ⁺ , 4]; 504 [M ⁺ - CO, 15]; 420 [M ⁺ - 4CO, 1]; 385 [cpW(CO) ₂ Se ⁺ , 59]; 357 [cpW(CO)Se ⁺ , 35]; 329 [cpWSe ⁺ , 49]; 303 [η^3 -C ₃ H ₃ WSe ⁺ , 19]; 277 [cpW(CO) ⁺ , 5]; 264 [WSe ⁺ , 2]; 249 [cpW ⁺ , 4]; 223 [η^3 -C ₃ H ₃ W ⁺ , 3]; 119 [PhCH ₂ CO ⁺ , 3]; 91 [PhCH ₂ ⁺ , 100]; 77 [Ph ⁺ , 4]; 65 [cp ⁺ , 31]
Elementaranalyse:	M(C ₁₆ H ₁₂ O ₄ SeW) = 531.08 g / mol
	ber. [%]: C: 36.19 H: 2.28
	exp. [%]: C: 36.50 H: 2.49

**Chloracetylselenolato-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)];
[cpW(CO)₃SeC(O)CH₂Cl] (3)**

DC (CH ₂ Cl ₂ /PE 1 : 2):	R _f = 0.20
Ausbeute:	305 mg (0.624 mmol) = 23 % d. Th.
Schmelzpunkt:	91 °C
¹ H-NMR:	5.68 (s, 5H, η^5 -C ₅ H ₅); 4.36 (s, 2H, CH ₂)
¹³ C-NMR:	222.97, 212.23 (s, CO); 195.98 (s, Se-C(O)-CH ₂); 92.61 (s, η^5 -C ₅ H ₅); 51.42 (s, CH ₂)

^{77}Se -NMR:	42.5 (s)
IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):	$\nu(\text{CO}) = 2032 \text{ (s)}, 1943 \text{ (s)}, 1916 \text{ (s)}$; $\nu(\text{SeC}=\text{OCH}_2) = 1690 \text{ (m)}$
MS (EI, m/z [%]):	490 $[\text{M}^+, 10]$; 462 $[\text{M}^+ - \text{CO}, 29]$; 406 $[\text{M}^+ - 3\text{CO}, 1]$; 385 $[\text{cpW}(\text{CO})_2\text{Se}^+, 100]$; 357 $[\text{cpW}(\text{CO})\text{Se}^+, 68]$; 329 $[\text{cpWSe}^+, 86]$; 303 $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{WSe}^+, 35]$; 277 $[\text{cpW}(\text{CO})^+, 9]$; 264 $[\text{WSe}^+, 9]$; 249 $[\text{cpW}^+, 6]$; 223 $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{W}^+, 4]$; 184 $[\text{W}^+, 1]$; 77 $[\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}^+, 13]$; 49 $[\text{CH}_2\text{Cl}^+, 15]$
Elementaranalyse:	$\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClO}_4\text{SeW}) = 489.43$
	ber. [%] C: 24.54 H: 1.44
	exp. [%] C: 24.44 H: 1.39

8.4.3 Darstellung der $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{tricarbonyl-molybdän(II)}]\text{selenolato-Derivate von Carbonsäuren}$

Entsprechend der in Kapitel 8.2.2 beschriebenen Darstellung wird " $\text{Na}[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$ " aus 0.665 g $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$ (1.36 mmol), 2.71 ml einer 1.0 M Lösung von NaBET_3H (2.71 mmol) in THF und 0.214 g grauem Selen in 20 ml THF dargestellt. Das Selenolat wird dann mit jeweils 1 ml monofunktionalem Carbonsäurechlorid versetzt (Benzoylchlorid: 8.61 mmol, Phenyllessigsäurechlorid: 7.56 mmol, Chloressigsäurechlorid: 12.6 mmol bzw. Trichloressigsäurechlorid: 8.96 mmol). Bei der Umsetzung mit dem bifunktionalen Oxalsäuredichlorid erfolgt die Umsetzung stöchiometrisch (0.172 g, 1.36 mmol). Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Im Fall der Umsetzungen mit Benzoylchlorid, Phenyllessigsäurechlorid und Chloressigsäurechlorid färbt sich die Reaktionslösung mit zunehmender Reaktionsdauer leuchtend rot. Die Reaktion des Selenolats mit Trichloressigsäurechlorid führt neben einer dunkelroten Färbung der Reaktionslösung zur Abscheidung von Feststoffen. Bei der Zugabe des Oxalsäuredichlorids tritt eine langsame Gasentwicklung ein; die Farbe der Reaktionslösung bleibt rotbraun. Sämtliche Reaktionen werden nach 16 h abgebrochen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, in 15 ml Dichlormethan aufgenommen und der Ansatz filtriert. Im Anschluß erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an 20 cm Kieselgel (Laufmittel: Gemische von Dichlormethan und Petroleumbenzin in Verhältnissen zwischen 1 : 1 bis 1 : 3). Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid, Phenyllessigsäurechlorid und Chloressigsäurechlorid können die Monoselenocarboxylato-Komplexe isoliert werden. Als Nebenprodukt tritt bei allen drei Reaktionen in geringen Mengen $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$, sowie $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ bei der Reaktion mit Benzoylchlorid auf. Die isolierten Selenolato-Komplexe sind in amorpher Form von gelber, in kristalliner Form von

roter Farbe. Alle drei Komplexe sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Petroleumbenzin und Diethylether schwerlöslich bzw. unlöslich. In polaren Lösungsmitteln wie Ethanol, Dichlormethan, Toluol, THF, Aceton oder Chloroform sind sie gut löslich. $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**4**) und $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph}]$ (**5**) sind unter Schutzgasatmosphäre mehrere Monate stabil, an der Luft zersetzen sie sich langsam; $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]$ (**6**) zersetzt sich dagegen auch unter Schutzgasatmosphäre innerhalb einiger Tage. Bei der Reaktion von " $\text{Na}[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$ " mit Trichloressigsäurechlorid kann neben einer großen Menge nicht identifizierter, unlöslicher Zersetzungsprodukte lediglich eine geringe Menge $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ isoliert werden. Die Umsetzung mit Oxalsäuredichlorid liefert als Hauptprodukt $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (0.25 g, 0.891 mmol entsprechend 32.8 % d. Th.), als Nebenprodukt eine kleine Menge $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$.

**Benzoylselenolato- $[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{tricarbonyl-molybdän(II)}]$;
 $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{Ph}]$ (**4**)**

DC (CH_2Cl_2): $R_f = 0.40$

Ausbeute: 430 mg (1.00 mmol) = 37 % d. Th.

Schmelzpunkt: 94 °C

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): 8.14-8.09 (m, 2H, o-arom.); 7.63-7.55 (m, 1H, p-arom.); 7.51-7.42 (m, 2H, m-arom.); 5.84 (s, 5 H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): 225.88 (s, CO); 206.07 (s, Se-C(O)-Ph); 142.56 (s, *ipso*- C_6H_5); 133.17 (s, *p*- C_6H_5); 129.12 (s, *o*- C_6H_5); 128.54 (s, *m*- C_6H_5); 95,61 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)

$^{77}\text{Se-NMR}$: 78.4 (s)

IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$): $\nu(\text{CO}) = 2037$ (vs), 1965 (s), 1946 (s); $\nu(\text{SeC=OPh}) = 1639$ (m)

MS (EI, m/z [%]): 432 [M^+ , 0.5]; 404 [$\text{M}^+ - \text{CO}$, 32]; 348 [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 78]; 320 [cpMoSePh^+ , 83]; 299 [$\text{cpMo}(\text{CO})_2\text{Se}^+$, 8]; 271 [$\text{cpMo}(\text{CO})\text{Se}^+$, 17]; 243 [cpMoSe^+ , 34]; 217 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{MoSe}^+$, 12]; 191 [$\text{cpMo}(\text{CO})^+$, 5]; 178 [MoSe^+ , 3]; 163 [cpMo^+ , 5]; 137 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{Mo}^+$, 2]; 105 [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$, 79]; 98 [Mo^+ , 2]; 77 [Ph^+ , 64]; 51 [C_4H_3^+ , 17]

Elementaranalyse: $M(C_{15}H_{10}O_4MoSe) = 429.14 \text{ g/mol}$

ber. [%] C: 41.98 H: 2.35

exp. [%] C: 42.24 H: 2.47

**Phenylacetylselenolato-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-molybdän(II)];
[cpMo(CO)₃SeC(O)CH₂Ph] (5)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 1): $R_f = 0.40$

Ausbeute: 500 mg (1.13 mmol) = 42 % d. Th.

Schmelzpunkt: > 85 °C Zersetzung

¹H-NMR: 7.31-7.14 (m, 5H, Ph); 5.43 (s, 5H, η^5 -C₅H₅); 4.00 (s, 2H, CH₂)

¹³C-NMR: 223.35 (s, CO); 201.10 (s, Se-C(O)-CH₂); 134.72 (s, *ipso*-C₆H₅); 129.35 (s, *o*-C₆H₅); 128.61 (s, *m*-C₆H₅); 127.05 (s, *p*-C₆H₅); 93.90 (s, η^5 -C₅H₅); 57.33 (s, CH₂)

⁷⁷Se-NMR: 92.1 (s)

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\nu(\text{CO}) = 2027 \text{ (s)}, 1951 \text{ (s)}, 1932 \text{ (s)}$; $\nu(\text{SeC=OCH}_2) = 1676 \text{ (m)}$

MS (EI, m/z [%]): 446 [M⁺, 5]; 418 [M⁺ - CO, 54]; 362 [M⁺ - 3CO, 31]; 334 [cpMoSeCH₂Ph⁺, 83]; 299 [cpMo(CO)₂Se⁺, 15]; 271 [cpMo(CO)Se⁺, 19]; 243 [cpMoSe⁺, 26]; 217 [η^3 -C₃H₃MoSe⁺, 9]; 191 [cpMo(CO)⁺, 4]; 178 [MoSe⁺, 2]; 163 [cpMo⁺, 3]; 137 [η^3 -C₃H₃Mo⁺, 2]; 119 [C₆H₅CH₂CO⁺, 15]; 98 [Mo⁺, 1]; 91 [PhCH₂⁺, 100]; 65 [cp⁺, 21]; 51 [C₄H₃⁺, 3]

Elementaranalyse: $M(C_{16}H_{12}O_4MoSe) = 443.17 \text{ g/mol}$

ber. [%] C: 43.36 H: 2.73

exp. [%] C: 43.34 H: 2.97

**Chloracetylselenolato-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-molybdän(II)];
[cpMo(CO)₃SeC(O)CH₂Cl] (6)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 1): $R_f = 0.70$

Ausbeute: 210 mg (0.523 mmol) = 19 % d. Th.

Schmelzpunkt:	74 °C
¹ H-NMR:	5.58 (s, 5H, η ⁵ -C ₅ H ₅); 4.37 (s, 2H, CH ₂)
¹³ C-NMR:	234.91, 223.18 (s, CO); 195.88 (s, Se-C(O)-CH ₂); 94.06 (s, η ⁵ -C ₅ H ₅); 52.60 (s, CH ₂)
⁷⁷ Se-NMR:	78.9 (s)
IR (KBr, [cm ⁻¹]):	ν(CO) = 2041 (s), 1948 (s), 1930 (s); ν(SeC=OCH ₂) = 1688 (m)
MS (EI, <i>m/z</i> [%]):	404 [M ⁺ , 4]; 376 [M ⁺ - CO, 45]; 348 [M ⁺ - 2CO, 3]; 320 [M ⁺ - 3CO, 37]; 299 [cpMo(CO) ₂ Se ⁺ , 37]; 292 [M ⁺ - 4CO, 5]; 271 [cpMo(CO)Se ⁺ , 44]; 243 [cpMoSe ⁺ , 88]; 217 [η ³ -C ₃ H ₃ MoSe ⁺ , 36]; 191 [cpMo(CO) ⁺ , 16]; 178 [MoSe ⁺ , 15]; 163 [cpMo ⁺ , 10]; 98 [Mo ⁺ , 9]; 80 [Se ⁺ , 1]; 77 [COCH ₂ Cl ⁺ , 16]; 65 [cp ⁺ , 21]; 49 [CH ₂ Cl ⁺ , 31]; 42 [COCH ₂ ⁺ , 12]
Elementaranalyse:	M(C ₁₀ H ₇ ClO ₄ MoSe) = 401.52 g / mol
	ber. [%] C: 29.91 H: 1.76
	exp. [%] C: 29.81 H: 1.76

8.4.4 Darstellung der [(η⁵-Cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)]selenolato-Derivate von Formiaten

Die Darstellung und Aufarbeitung der Monoselenocarbonato-Komplexe erfolgt analog dem in Kapitel 8.4.2 beschriebenen Weg für die Umsetzungen mit monofunktionalen Carbonsäurechloriden (Ansatzgröße: 2.71 mmol [cpW(CO)₃Cl]). Es wird jeweils 1 ml der folgenden Chloroformiate eingesetzt: Methylchloroformiat (12.9 mmol), Isobutylchloroformiat (7.71 mmol), Phenylchloroformiat (7.97 mmol) und 2-Chlorethylchloroformiat (9.69 mmol). Unmittelbar nach Zugabe des Chloroformiats beginnt sich die Reaktionslösung grün-gelb zu färben. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt; bereits nach ca. einer Stunde sind die Reaktionen zum großen Teil abgeschlossen. Zur Vervollständigung der Reaktion werden jedoch noch weitere 15 h gerührt. Die Zielverbindungen werden durch säulenchromatographische Aufarbeitung mit Dichlormethan/Petroleumbenzin-Gemischen isoliert. Als Nebenprodukte treten dabei in geringen Mengen [cpW(CO)₃]₂ (alle Umsetzungen), [cpW(CO)₃Cl] (Umsetzung mit PhOC(O)Cl und MeOC(O)Cl), sowie [cpW(CO)₃Se]₂ (Reaktion mit MeOC(O)Cl) auf.

Die Monoselenocarbonato-Komplexe sind in der amorphen Form gelb bis gelb-orange, in der kristallinen Form hellrot. Sie sind in Dichlormethan, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Chloroform und THF gut löslich; in unpolaren Lösungsmitteln wie Petroleumbenzin oder Diethylether sind sie unlöslich bzw. schwer löslich. Unter Schutzgas sind die Verbindungen über mehrere Monate stabil, an der Luft zersetzen sie sich sehr langsam.

**O-Methylselenocarbonato-Se-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)];
[cpW(CO)₃SeC(O)OMe] (7)**

DC (CH ₂ Cl ₂ /PE 1 : 1):	R _f = 0.50
Ausbeute:	600 mg (1.28 mmol) = 47 % d. Th.
Schmelzpunkt:	84 °C
¹ H-NMR:	5.69 (s, 5H, η^5 -C ₅ H ₅); 3.74 (s, 3H, CH ₃)
¹³ C-NMR:	223.58, 212.14 (s, CO); 167.07 (s, Se-C(O)-O); 93.01 (s, η^5 -C ₅ H ₅); 54.26 (s, CH ₃)
⁷⁷ Se-NMR:	-134.0 (s)
IR (CH ₂ Cl ₂ , [cm ⁻¹]):	ν (CO) = 2048 (s), 1968 (s), 1920 (s); ν (Se-C=O-O) = 1778 (s)
MS (EI, <i>m/z</i> [%]):	472 [M ⁺ , 14]; 444 [M ⁺ - CO, 40]; 385 [cpW(CO) ₂ Se ⁺ , 56]; 357 [cpW(CO)Se ⁺ , 86]; 336 [M ⁺ - CO - SeCO, 48]; 329 [cpWSe ⁺ , 97]; 308 [336 ⁺ - CO, 42]; 303 [η^3 -C ₃ H ₃ WSe ⁺ , 50]; 280 [336 ⁺ - 2CO, 20]; 249 [cpW ⁺ , 14]; 223 [η^3 -C ₃ H ₃ W ⁺ , 12]; 184 [W ⁺ , 1]; 108 [SeCO ⁺ , 2]; 59 [C(O)OMe, 4]; 43 [COMe, 37]
Elementaranalyse:	M(C ₁₀ H ₈ O ₅ SeW) = 470.98 g / mol
	ber. [%] C: 25.52 H: 1.71
	exp. [%] C: 25.96 H: 1.53

**O-^{sec}Butylselenocarbonato-Se-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)];
[cpW(CO)₃SeC(O)O^{sec}Bu] (8)**

DC (CH ₂ Cl ₂ /PE 1 : 1):	R _f = 0.50
Ausbeute:	500 mg (0.977 mmol) = 36 % d. Th.
Schmelzpunkt:	57 °C

$^1\text{H-NMR}$:	5.68 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 3.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.72$ Hz, 2H, CH_2); 1.94 (Nonett, 1H, CH); 0.92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.72$ Hz, 6H, CH_3)
$^{13}\text{C-NMR}$:	222.91, 212.11 (s, CO); 166.66 (s, Se-C(O)-O); 93.00 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 73.76 (s, CH_2); 28.05 (s, CH); 19.07 (s, CH_3)
$^{77}\text{Se-NMR}$:	-134.1 (s)
IR (CH_2Cl_2 , $[\text{cm}^{-1}]$):	$\nu(\text{CO}) = 2034$ (s), 1954 (s), 1934 (s); $\nu(\text{Se-C=O-O}) = 1686$ (m)
MS (EI, m/z [%]):	514 [M^+ , 7]; 486 [$\text{M}^+ - \text{CO}$, 37]; 430 [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 15]; 402 [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$, 4]; 385 [$\text{cpW}(\text{CO})_2\text{Se}^+$, 100]; 378 [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{SeCO}$, 20]; 357 [$\text{cpW}(\text{CO})\text{Se}^+$, 72]; 350 [$378^+ - \text{CO}$, 40]; 329 [cpWSe^+ , 94]; 322 [$378^+ - 2\text{CO}$, 21]; 303 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{WSe}^+$, 44]; 277 [$\text{cpW}(\text{CO})^+$, 22]; 249 [cpW^+ , 26]; 223 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{W}^+$, 10]; 108 [SeCO , 22]; 57 [$^{\text{sec}}\text{Bu}$, 38]
Elementaranalyse:	$\text{M}(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{SeW}) = 513.06$ g / mol

ber. [%]	C: 30.43	H: 2.75
----------	----------	---------

exp. [%]	C: 30.50	H: 2.77
----------	----------	---------

O-2-Chlorethylselenocarbonato-*Se*-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II);
[$\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$] (9)

DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 1: 1):	$R_f = 0.70$
Ausbeute:	450 mg (0.868 mmol) = 32 % d. Th.
Schmelzpunkt:	49 °C
$^1\text{H-NMR}$:	5.70 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 4.37 (m_c , [$\text{AA}'\text{BB}'$], 2H, O- CH_2); 3.67 (m_c , [$\text{AA}'\text{BB}'$], 2H, CH_2Cl)
$^{13}\text{C-NMR}$:	223.21, 212.10 (s, CO); 166.31 (s, Se-C(O)-O); 93.05 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 66.41 (s, O- CH_2); 41.46 (s, CH_2Cl)
$^{77}\text{Se-NMR}$:	-124.8 (s)
IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):	$\nu(\text{CO}) = 2028$ (s), 1960 (s), 1933 (s); $\nu(\text{Se-C=O-O}) = 1661$ (m)
MS (EI, m/z [%]):	520 [M^+ , 17]; 492 [$\text{M}^+ - \text{CO}$, 31]; 385 [$\text{cpW}(\text{CO})_2\text{Se}^+$, 90]; 357 [$\text{cpW}(\text{CO})\text{Se}^+$, 75]; 329 [cpWSe^+ , 90]; 303 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{WSe}^+$, 64];

277 [cpW(CO)⁺, 13]; 249 [cpW⁺, 9]; 223 [η^3 -C₃H₃W⁺, 6]; 108 [SeCO⁺, 8]; 65 [cp⁺, 37]; 63 [CH₂CH₂Cl⁺, 56]; 49 [CH₂Cl⁺, 7]

Elementaranalyse: M(C₁₁H₉ClO₅SeW) = 519.45 g / mol

ber. [%] C: 25.43 H: 1.75

exp. [%] C: 25.20 H: 1.82

**O-Phenylselenocarbonato-*Se*-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)];
[cpW(CO)₃SeC(O)OPh] (10)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 1): R_f = 0.55

Ausbeute: 637 mg (1.19 mmol) = 44 % d. Th.

Schmelzpunkt: 139 °C

¹H-NMR: 7.41-7.08 (m, 5H, C₆H₅); 5.73 (s, 5H, η^5 -C₅H₅)

¹³C-NMR: 223.14, 212.14 (s, CO); 165.86 (s, Se-C(O)-O); 152.28 (s, *ipso*-C₆H₅); 129.42 (s, *m*-C₆H₅); 125.81 (s, *p*-C₆H₅); 121.59 (s, *o*-C₆H₅); 92.99 (s, η^5 -C₅H₅)

⁷⁷Se-NMR: -105.8 (s)

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): ν(CO) = 2029 (s), 1949 (s), 1928 (s); ν(Se-C=O-O) = 1697 (m)

MS (EI, *m/z* [%]): 534 [M⁺, 3]; 506 [M⁺ - CO, 23]; 422 [M⁺ - 4CO, 12]; 398 [cpW(CO)₂OPh⁺, 29]; 385 [cpW(CO)₂Se⁺, 88]; 370 [cpW(CO)OPh⁺, 25]; 357 [cpW(CO)Se⁺, 57]; 342 [cpWOPh⁺, 16]; 329 [cpWSe⁺, 90]; 303 [η^3 -C₃H₃WSe⁺, 40]; 277 [cpW(CO)⁺, 12]; 249 [cpW⁺, 8]; 223 [η^3 -C₃H₃W⁺, 3]; 108 [SeCO⁺, 22]; 94 [PhOH⁺, 8]; 77 [Ph⁺, 14]; 65 [cp⁺, 32]; 51 [C₄H₃⁺, 7]

Elementaranalyse: M(C₁₅H₁₀O₅SeW) = 533.05 g / mol

ber. [%] C: 33.80 H: 1.89

exp. [%] C: 33.55 H: 1.84

8.4.5 Darstellung der $[(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})\text{tricarbonyl-molybdän(II)}]\text{selenolato-Derivate von Formiaten}$

Die Darstellung und Aufarbeitung der Monoselenocarbonato-Komplexe erfolgt analog dem in Kapitel 8.4.3 beschriebenen Weg für die Umsetzung von "Na[SecpMo(CO)₃]" mit monofunktionalen Carbonsäurechloriden (Ansatzgröße: 1.36 mmol [cpMo(CO)₃]₂). Jeweils 1 ml der folgenden Chloroformiate wird eingesetzt: Methylchloroformiat (12.9 mmol), Isobutylchloroformiat (7.71 mmol), Phenylchloroformiat (7.97 mmol) und 2-Chlorethylchloroformiat (9.69 mmol). Nach Zugabe des Chlorids beginnt sich die Reaktionslösung intensiv hellrot zu färben. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur werden die Reaktionen abgebrochen. Die Zielverbindungen werden durch säulenchromatographische Aufarbeitung an 20 cm Kieselgel mit Gemischen von Dichlormethan und Petroleumbenzin (in Verhältnissen zwischen 1 : 1 und 1 : 3) als Laufmittel isoliert. Als Nebenprodukte treten dabei in geringen Mengen [cpMo(CO)₃]₂ (Umsetzungen mit Cl(CH₂)₂OC(O)Cl und Me₂CHCH₂OC(O)Cl), [cpMo(CO)₃Cl] (Umsetzung mit PhOC(O)Cl), sowie Spuren von weiteren nicht identifizierten Verbindungen auf. Die isolierten Komplexverbindungen sind in amorpher Form von gelber, in kristalliner Form von roter Farbe. Alle Komplexe sind in unpolaren Lösungsmitteln wie Petroleumbenzin und Diethylether schwerlöslich bzw. unlöslich. In polarerer Lösungsmitteln wie Ethanol, Dichlormethan, Toluol, THF, Aceton oder Chloroform sind sie gut löslich. Unter Schutzgasatmosphäre sind die Verbindungen über mehrere Monate stabil, während an der Luft langsame Zersetzung auftritt.

O-Methylselenocarbonato-Se- $[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{tricarbonyl-molybdän(II)}]$; [cpMo(CO)₃SeC(O)OMe] (11)

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 1): $R_f = 0.40$

Ausbeute: 490 mg (1.28 mmol) = 47 % d. Th.

Schmelzpunkt: 88 °C

¹H-NMR: 5.58 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 3.72 (s, 3H, CH₃)

¹³C-NMR: 222.95 (s, CO); 167.22 (s, Se-C(O)-O); 94.42 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 54.24 (s, CH₃)

⁷⁷Se-NMR: -97.7 (s)

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\nu(\text{CO}) = 2051$ (s), 1964 (s), 1914 (s); $\nu(\text{Se-C=O-O}) = 1773$ (s)

MS (EI, m/z [%]): 386 [M⁺, 9]; 358 [M⁺ - CO, 46]; 330 [M⁺ - 2CO, 19]; 302 [M⁺ - 3CO, 51]; 299 [cpMo(CO)₂Se⁺, 48]; 274 [M⁺ - 4CO, 31]; 271

[cpMo(CO)Se⁺, 40]; 250 [M⁺ - CO - SeCO, 19]; 243 [cpMoSe⁺, 72]; 222 [250⁺ - CO, 14]; 219 [cpMo(CO)₂⁺, 21]; 217 [η^3 -C₃H₃MoSe⁺, 28]; 194 [250⁺ - 2CO, 22]; 191 [cpMo(CO)⁺, 30]; 178 [MoSe⁺, 10]; 163 [cpMo⁺, 24]; 137 [η^3 -C₃H₃Mo⁺, 10]; 108 [SeCO⁺, 18]; 98 [Mo⁺, 9]; 80 [Se⁺, 4]; 65 [cp⁺, 21]; 59 [C(O)OMe⁺, 4]

Elementaranalyse: M(C₁₀H₈O₅MoSe) = 383.07 g / mol

ber. [%] C: 31.35 H: 2.10

exp. [%] C: 31.24 H: 2.09

**O-^{sec}Butylselenocarbonato-Se-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-molybdän(II)];
[cpMo(CO)₃SeC(O)O^{sec}Bu] (12)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 3): R_f = 0.40

Ausbeute: 380 mg (0.896 mmol) = 33 % d. Th.

Schmelzpunkt: 13 °C

¹H-NMR: 5.58 (s, 5H, η^5 -C₅H₅); 3.93 (d, ³J_{HH} = 6.74 Hz, 2H, CH₂); 1.95 (m_c, 1H, CH); 0.93 (d, ³J_{HH} = 6.71 Hz, 6H, CH₃)

¹³C-NMR: 235.47, 222.94 (s, CO); 166.94 (s, Se-C(O)-O); 95.66 (s, η^5 -C₅H₅); 73.72 (s, CH₂); 28.01 (s, CH); 19.07 (s, CH₃)

⁷⁷Se-NMR: -96.8 (s)

IR (KBr, [cm⁻¹]): ν(CO) = 2041 (vs), 1949 (vs), 1931 (vs); ν(Se-C=O-O) = 1682 (s)

MS (EI, *m/z* [%]): 428 [M⁺, 4]; 400 [M⁺ - CO, 48]; 372 [M⁺ - 2CO, 20]; 344 [M⁺ - 3CO, 82]; 316 [M⁺ - 4CO, 2]; 299 [cpMo(CO)₂Se⁺, 30]; 292 [M⁺ - CO - SeCO, 16]; 271 [cpMo(CO)Se⁺, 24]; 264 [292⁺ - CO, 10]; 243 [cpMoSe⁺, 75]; 236 [292⁺ - 2CO, 20]; 219 [cpMo(CO)₂⁺, 16]; 217 [η^3 -C₃H₃MoSe⁺, 28]; 191 [cpMo(CO)⁺, 18]; 178 [MoSe⁺, 22]; 163 [cpMo⁺, 12]; 137 [η^3 -C₃H₃Mo⁺, 5]; 108 [SeCO⁺, 4]; 98 [Mo⁺, 5]; 65 [cp⁺, 3]; 57 [^{sec}Bu⁺, 42]

Elementaranalyse: $M(C_{13}H_{14}O_5MoSe) = 425.15 \text{ g/mol}$

Auf Grund der schlechten Handhabbarkeit wurde keine Elementaranalyse angefertigt.

**O-2-Chlorethylselenocarbonato-*Se*-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-molybdän(II)];
[cpMo(CO)₃SeC(O)OCH₂CH₂Cl] (13)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 2): $R_f = 0.50$

Ausbeute: 490 mg (1.14 mmol) = 42 % d. Th.

Schmelzpunkt: 32 °C

¹H-NMR: 5.60 (s, 5H, η^5 -C₅H₅); 4.37 (m_c, [AA'BB'], 2H, O-CH₂); 3.67 (m_c, [AA'BB'], 2H, CH₂Cl)

¹³C-NMR: 235.01, 222.90 (s, CO); 166.63 (s, Se-C(O)-O); 94.45 (s, η^5 -C₅H₅); 66.37 (s, O-CH₂); 41.46 (s, CH₂Cl)

⁷⁷Se-NMR: -89.0 (s)

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\nu(\text{CO}) = 2034 \text{ (s)}, 1961 \text{ (s)}, 1944 \text{ (s)}$; $\nu(\text{Se-C=O-O}) = 1672 \text{ (m)}$

MS (EI, m/z [%]): 434 [M⁺, 5]; 406 [M⁺ - CO, 14]; 378 [M⁺ - 2CO, 4]; 350 [M⁺ - 3CO, 16]; 322 [M⁺ - 4CO, 4]; 299 [cpMo(CO)₂Se⁺, 17]; 298 [M⁺ - CO - SeCO, 11]; 271 [cpMo(CO)Se⁺, 35]; 270 [298⁺ - CO, 21]; 243 [cpMoSe⁺, 72]; 242 [298⁺ - 2CO, 54]; 219 [cpMo(CO)₂⁺, 14]; 217 [η^3 -C₃H₃MoSe⁺, 28]; 191 [cpMo(CO)⁺, 9]; 178 [MoSe⁺, 16]; 163 [cpMo⁺, 10]; 137 [η^3 -C₃H₃Mo⁺, 13]; 108 [SeCO⁺, 11]; 98 [Mo⁺, 9]; 91 [CO(CH₂)₂Cl⁺, 15]; 80 [Se⁺, 6]; 65 [cp⁺, 41]; 63 [(CH₂)₂Cl⁺, 100]; 49 [CH₂Cl⁺, 18]

Elementaranalyse: $M(C_{11}H_9ClO_5MoSe) = 431.58 \text{ g/mol}$

ber. [%] C: 30.62 H: 2.10

exp. [%] C: 30.25 H: 2.10

**O-Phenylselenocarbonato-*Se*-(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-molybdän(II)];
[cpMo(CO)₃SeC(O)OPh] (14)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 2): $R_f = 0.40$

Ausbeute: 460 mg (1.03 mmol) = 38 % d. Th.

Schmelzpunkt:	117 °C
^1H -NMR:	7.39-7.09 (m, 5H, C_6H_5); 5.62 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
^{13}C -NMR:	234.99, 222.96 (s, CO); 166.16 (s, Se-C(O)-O); 152.34 (s, <i>ipso</i> - C_6H_5); 129.42 (s, <i>m</i> - C_6H_5); 125.78 (s, <i>p</i> - C_6H_5); 121.62 (s, <i>o</i> - C_6H_5); 94.43 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
^{77}Se -NMR:	-69.8 (s)
IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):	$\nu(\text{CO}) = 2033$ (s), 1942 (s), 1926 (s); $\nu(\text{Se-C=O-O}) = 1695$ (s)
MS (EI, m/z [%]):	448 [M^+ , 2]; 420 [$\text{M}^+ - \text{CO}$, 37]; 392 [$\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 7]; 364 [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$, 28]; 336 [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$, 48]; 312 [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{SeCO}$, 37]; 299 [$\text{cpMo}(\text{CO})_2\text{Se}^+$, 77]; 284 [$312^+ - \text{CO}$, 23]; 271 [$\text{cpMo}(\text{CO})\text{Se}^+$, 32]; 256 [$312^+ - 2\text{CO}$, 27]; 243 [cpMoSe^+ , 88]; 219 [$\text{cpMo}(\text{CO})_2^+$, 28]; 217 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{MoSe}^+$, 38]; 191 [$\text{cpMo}(\text{CO})^+$, 20]; 178 [MoSe^+ , 6]; 163 [cpMo^+ , 19]; 137 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{Mo}^+$, 8]; 98 [Mo^+ , 4]; 94 [PhOH , 28]; 80 [Se^+ , 4]; 77 [Ph^+ , 41]; 65 [cp^+ , 53]; 51 [C_4H_3^+ , 22]
Elementaranalyse:	$\text{M}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{MoSe}) = 445.14 \text{ g/mol}$
	ber. [%] C: 40.47 H: 2.26
	exp. [%] C: 39.82 H: 2.41

8.4.6 Reaktion von "Na[SecpW(CO)₃]" und "Na[SecpMo(CO)₃]" mit 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan und 9-Chlormethyl-anthracen

Die Darstellung des "Na[SecpW(CO)₃]" bzw. des "Na[SecpMo(CO)₃]" erfolgt entsprechend dem in Kapitel 8.2.1 (Kapitel 8.2.2) beschriebenen Verfahren (Ansatzgröße: 2.71 mmol [$\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}$] bzw. 1.36 mmol [$\text{cpMo}(\text{CO})_3$]). Anschließend werden die Natriumselenolate mit einer stöchiometrischen Menge 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan (461 mg, 1.38 mmol, nur "Na[SecpW(CO)₃]" bzw. 1 g 9-Chlormethyl-anthracen (4.31 mmol) versetzt. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Im Fall der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" mit 1,2-Dibrom-1,2-diphenylethan färbt sich die Reaktionslösung zunächst rot; nach ca. 30 min ändert sich die Farbe dann langsam über braun zu grün. Dieser Farbumschlag ist nach etwa zwei Stunden abgeschlossen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Reaktionsansatz in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Danach erfolgt eine säulenchromatographische Aufarbeitung an 20 cm Kieselgel unter Verwendung eines Dichlormethan/Petroleumbenzin-Gemisches im Verhältnis 1 : 1.

Diese liefert als einzige metallorganische Komponente $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ (390 mg, 0.475 mmol entsprechend 35.1 % d. Th.). Daneben kann als rein organische Verbindung *trans*-Stilben nachgewiesen werden.^[168] Erfolgt der Abbruch der Reaktion nach 30 min, so erfolgt der Farb-umschlag von rot nach grün im Verlauf der Aufarbeitung.

Bei der Umsetzung mit 9-Chlormethyl-anthracen färbt sich die Reaktionslösung unmittelbar nach Zugabe des Chlorids in beiden Fällen leuchtend rot, wobei sich das 9-Chlormethyl-anthracen nicht vollständig löst. Die Dünnschichtchromatographie zeigt, unabhängig vom Laufmittel, neben einem stark rot gefärbten Startfleck nur eine Fraktion die mit niedrigem R_f -Wert vom Startfleck ausgehend schmiert. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und anschließend in verschiedenen Lösungsmitteln (Aceton, Dichlormethan, Methanol und Toluol) versucht, den Reaktionsansatz weitestgehend zu lösen. Unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel gelingt dies jedoch nicht: Der Rückstand der anschließenden Filtration bleibt hellrot gefärbt. Eine säulenchromatographische Reinigung und eine Reinigung durch Umkristallisieren scheitern ebenfalls an der schlechten Löslichkeit des 9-Chlormethyl-anthracen und der Reaktionsprodukte. ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Produktgemisches zeigen neben einem breiten Bereich mit aromatischen Signalen bei beiden Umsetzungen sowohl mehrere Signale für die Methylengruppe als auch für den Cyclopentadienylliganden. Bei der massenspektroskopischen Untersuchung des Produkt/Eduktgemisches können sowohl für die Aufspaltung eines "[SeCPM(CO)₃]"-Fragments als auch für den organischen Rest typische Signale detektiert werden. Signale der jeweiligen Molekülonen werden nicht detektiert; dies gilt auch für die Signale typischer Nebenprodukte dieses Reaktionstyps.

8.4.7 Reaktion von " $\text{Na}[\text{SeCPW}(\text{CO})_3]$ " und " $\text{Na}[\text{SeCPMo}(\text{CO})_3]$ " mit ungesättigten aliphatischen Halogenverbindungen

" $\text{Na}[\text{SeCPW}(\text{CO})_3]$ " wird gemäß Kapitel 8.2.1 (Ansatzgröße: 2.71 mmol $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$), " $\text{Na}[\text{SeCPMo}(\text{CO})_3]$ " gemäß Kapitel 8.2.2 (Ansatzgröße: 1.36 mmol $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$) hergestellt. Zu der Lösung der Selenolats wird im Falle der monofunktionalen Halogenverbindungen jeweils 1 ml des Chlorids hinzu gegeben (1-Chlor-2-methyl-1-propen: 10.16 mmol, 1-Chlor-3-methyl-2-buten: 8.87 mmol), bei den bifunktionalen Halogenverbindungen erfolgt die Umsetzung stöchiometrisch (*trans*-1,4-Dibrom-2-buten: 290 mg, 1.36 mmol; *cis*- bzw. *trans*-1,4-Dichlor-2-buten: 170 mg, 1.36 mmol). Die Reaktionen werden bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß durchgeführt; die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie. Nach Abschluß der Reaktion wird das THF im Vakuum entfernt, der Ansatz in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Anschließend erfolgt eine säulenchromatographische Trennung des Produktgemisches an Kieselgel.

Bei der Reaktion beider Selenolate mit 1-Chlor-2-methyl-1-propen ist bereits nach kurzer Zeit eine Zersetzung des Selenolats festzustellen: Die Reaktionslösung bleibt braun und es scheiden sich unlösliche Bestandteile ab. Als einzige lösliche, metallorganische Produkte können Spuren von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ und $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$ (Umsetzung von " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ ") bzw. $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$ (Umsetzung von " $\text{Na}[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$ ") isoliert werden.

Im Fall der Umsetzung mit 1-Chlor-3-methyl-2-buten liefert die säulenchromatographische Reinigung nach einer Reaktionszeit von 16 h in beiden Fällen die Zielverbindung, sowie bei der Umsetzung mit " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " kleine Mengen $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$. Die 3-Methyl-2-butenylselenolato-Komplexe sind sowohl in amorpher als auch in kristalliner Form von roter Farbe. Sie sind in polaren und mäßig polaren organischen Lösungsmitteln gut, in unpolaren Lösungsmitteln mäßig löslich. In festem Zustand sind die Verbindungen unter Lichtausschluß und unter Schutzgas mehrere Monate, an der Luft für einige Tage stabil. Abspaltung einer Carbonylgruppe und Dimerisierung unter Lichteinwirkung kann nicht beobachtet werden. Bei den Reaktionen der Selenolate mit den bifunktionalen Halogenverbindungen erhält man bei der Umsetzung mit dem Bromid als Hauptprodukt $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Br}]$ (570 mg, 1.38 mmol entsprechend 50.9 % d. Th.) bzw. $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{Br}]$ (480 mg, 1.48 mmol entsprechend 54.4 % d. Th.). Bei den Reaktionen von " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " mit den Chloriden kann neben großen Mengen unlöslicher Bestandteile $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ (*cis*: 220 mg, 0.267 mmol entsprechend 19.7 % d. Th.; *trans*: 180 mg, 0.218 mmol entsprechend 16.1 % d. Th.) isoliert werden. Die Reaktion von " $\text{Na}[\text{SecpMo}(\text{CO})_3]$ " mit den Chloriden führt bei beiden Umsetzungen zur vollständigen Zersetzung des Selenolats.

**3-Methyl-2-butenylselenolato- $[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{tricarbonyl-molybdän(II)}]$;
 $[\text{cpMo}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CMe}_2]$ (15)**

DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 1 : 2): $R_f = 0.30$

Ausbeute: 320 mg (0.814 mmol) = 30 % d. Th.

Schmelzpunkt: 45 °C

$^1\text{H-NMR}$: 5.49 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 5.34 (m_c , $[\text{AA}'\text{BX}_3\text{Y}_3]$, 1H, CH); 3.04 (m_c , $[\text{AA}'\text{BX}_3\text{Y}_3]$, 2H, CH_2); 1.69 (m_c , $[\text{AA}'\text{BX}_3\text{Y}_3]$, 3H, CH_3); 1.64 (m_c , $[\text{AA}'\text{BX}_3\text{Y}_3]$, 3H, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$: 235.54, 222.44 (s, CO); 133.92 (s, $\text{CH}=\text{CMe}_2$); 124.27 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CMe}_2$); 93.84 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 25.95 (s, $\text{CH}=\text{CCH}_3\text{Me}$); 18.73 (s, $\text{Se-CH}_2\text{-CH}$); 17.60 (s, $\text{CH}=\text{CMeCH}_3$)

$^{77}\text{Se-NMR}$: -379.3 (s)

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\nu(\text{CO}) = 2027 \text{ (s)}, 1942 \text{ (s)}, 1918 \text{ (s)}$; $\nu(\text{CH}=\text{CMe}_2) = 1658 \text{ (m)}$

MS (EI, m/z [%]): 396 [M⁺, 12]; 368 [M⁺ - CO, 10]; 310 [M⁺ - 2CO, 4]; 299 [cpMo(CO)₂Se⁺, 82]; 282 [M⁺ - 3CO, 4]; 271 [cpMo(CO)Se⁺, 50]; 254 [M⁺ - 4CO, 2]; 243 [cpMoSe⁺, 88]; 219 [cpMo(CO)₂⁺, 10]; 217 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{MoSe}^+$, 20]; 191 [cpMo(CO)⁺, 13]; 178 [MoSe⁺, 10]; 163 [cpMo⁺, 8]; 137 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{Mo}^+$, 6]; 98 [Mo⁺, 4]; 69 [Me₂C=CHCH₂⁺, 48]

Elementaranalyse: $M(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{MoSe}) = 393.15 \text{ g / mol}$

ber. [%] C: 39.72 H: 3.59

exp. [%] C: 39.15 H: 3.49

**3-Methyl-2-butenylselenolato-[(η^5 -cyclopentadienyl)tricarbonyl-wolfram(II)];
[cpW(CO)₃SeCH₂CH=CMe₂] (16)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 2): $R_f = 0.30$

Ausbeute: 800 mg (1.66 mmol) = 61 % d. Th.

Schmelzpunkt: > 45 °C Zersetzung

¹H-NMR: 5.60 (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 5.32 (m_c, [AA'BX₃Y₃], 1H, CH); 3.01 (m_c, [AA'BX₃Y₃], 2H, CH₂); 1.68 (m_c, [AA'BX₃Y₃], 3H, CH₃); 1.64 (m_c, [AA'BX₃Y₃], 3H, CH₃)

¹³C-NMR: 211.55 (s, CO); 133.76 (s, CH=CMe₂); 124.28 (s, CH₂-CH=CMe₂); 92.62 (s, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$); 26.01 (s, CH=CCH₃Me); 18.88 (s, Se-CH₂-CH); 17.64 (s, CH=CMeCH₃)

⁷⁷Se-NMR: -423.8 (s)

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\nu(\text{CO}) = 2017 \text{ (vs)}, 1939 \text{ (m)}, 1915 \text{ (s)}$; $\nu(\text{CH}=\text{CMe}_2) = 1642 \text{ (m)}$

MS (EI, m/z [%]): 482 [M⁺, 18]; 454 [M⁺ - CO, 2]; 385 [cpW(CO)₂Se⁺, 100]; 357 [cpW(CO)Se⁺, 60]; 329 [cpWSe⁺, 72]; 303 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{WSe}^+$, 24]; 277 [cpW(CO)⁺, 6]; 249 [cpW⁺, 6]; 223 [$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_3\text{W}^+$, 4]; 69 [CH₂-CH=CMe₂⁺, 38]

Elementaranalyse:	$M(C_{13}H_{14}O_3SeW) = 481.06 \text{ g/mol}$		
	ber. [%]	C: 32.46	H: 2.93
	exp. [%]	C: 32.27	H: 2.96

8.4.8 Reaktion von " $M'[SecpW(CO)_3]$ " ($M' = Na$ und K) mit weiteren organischen Halogenverbindungen

" $M'[SecpW(CO)_3]$ " wird gemäß Kapitel 8.2.1 hergestellt (Ansatzgröße: 2.71 mmol [$cpW(CO)_3Cl$]). Zu der Lösung des Selenolats werden die monofunktionalen organischen Halogenverbindungen im Überschuß, die bifunktionale äquimolar hinzu gegeben (1.5 g 4-Bromnitrobenzol, 7.43 mmol; 1 ml Tetrahydrofurfurylchlorid, 9.21 mmol; 1 ml Bromacetonitril, 14.4 mmol; 429 mg 2,3-Bis-(brommethyl)-chinoxalin, 1.36 mmol). Die Reaktionskontrolle erfolgt durch Dünnschichtchromatographie.

Die Reaktion mit 4-Bromnitrobenzol liefert nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur keinen Umsatz. Im Anschluß wird auf 50 °C erwärmt, wobei bereits nach ca. 30 min keine laufenden metallorganischen Fraktionen in der DC mehr auftreten. Nach einer Stunde wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Reaktionsansatz in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Anschließende Kristallisationsversuche führen jedoch nicht zu einem einheitlichen Produkt. Eine Wiederholung des Versuchs unter Verwendung von 1 M $KBEt_3H/THF$ -Lösung mit der gleichen Stöchiometrie, wobei vor der Zugabe des 4-Bromnitrobenzols noch 18-Krone-6 im geringen Überschuß (1 g, 3.78 mmol) hinzu gegeben wird, liefert abgesehen von einer kleinen Menge [$cpW(CO)_3$]₂ die gleichen Ergebnisse.

Die Reaktion mit Tetrahydrofurfurylchlorid zeigt auch nach 16 h noch große Mengen nicht umgesetztes " $Na[SecpW(CO)_3]$ ". Anschließend wird die Reaktionslösung für 30 min auf 50 °C erwärmt, woraufhin sich unlösliche Bestandteile abzusetzen beginnen. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum entfernt, der Ansatz in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Säulenchromatographische Aufarbeitung an 25 cm Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan/Petroleumbenzin 1 : 1) liefert jeweils nur geringe Mengen [$cpW(CO)_3$]₂ und [$cpW(CO)_3Se$]₂.

Bei der Umsetzung mit Bromacetonitril tritt unmittelbar nach Zugabe des Bromids eine deutlich exotherme Reaktion auf. Nach etwa 30 min ist die Reaktion abgeschlossen und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Dann wird eine säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches an 25 cm ALOX mit Dichlormethan/Petroleumbenzin (Verhältnis 1 : 2) als Laufmittel durchgeführt. Als Hauptprodukte können dabei [$cpW(CO)_3$]₂ (100 mg, 0.150 mmol entsprechend 11.1 % d. Th.) und [$cpW(CO)_3Se$]₂ (150 mg, 0.182 mmol entsprechend 13.4 % d. Th.) isoliert

werden. Daneben treten bei der Trennung noch einige weitere Produkte in z. T. sehr geringen Mengen auf, wobei es bei zwei der Produkte auf der Säule zur Zersetzung kommt. Es kann weder das Substitutionsprodukt noch das Acetimidat $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeC}(\text{CH}_2\text{Br})=\text{NH}]$ isoliert werden. Erfolgt die Reaktionsführung bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Reaktion deutlich verlangsamt, sie zeigt jedoch identische Ergebnisse

Im Fall der Umsetzung mit 2,3-Bis-(brommethyl)-chinoxalin tritt nach Zugabe des Bromids langsam eine deutliche rote Färbung der Reaktionslösung auf. Nach 16 h ist das "Na[SecpW(CO)₃]" vollständig umgesetzt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird der Reaktionsansatz in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Eine säulenchromatographische Reinigung des Produkts an zuvor mit Triethylamin behandeltem Kieselgel (verschiedene Laufmittel mit jeweils 3 % Triethylamin) gelingt nicht. Als Nebenprodukt kann eine kleine Menge $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ (100 mg, 0.121 mmol entsprechend 8.9 % d. Th.) isoliert werden. Die rote Hauptfraktion zeigt im ^1H -NMR in allen zu erwartenden Bereichen (aromatische, Cyclopentadienyl- und Methylenprotonen) mehrere Signale. Auch durch mehrfache Umkristallisation kann kein reines Produkt isoliert werden.

8.4.9 Reaktion von "Na[SecpM(CO)₃]" (M = Mo und W) mit halogenierten Aminosäurederivaten

Umsetzung von "Na[SecpM(CO)₃]" mit EtOC(O)CHBrNH^tBOC

Die Darstellung des "Na[SecpM(CO)₃]" (M = Mo, W) erfolgt gemäß den Kapiteln 8.2.1 (M = W) bzw. 8.2.2 (M = Mo) (Ansatzgröße: 2.71 mmol $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ bzw. 1.36 mmol $[\text{cpMo}(\text{CO})_3]_2$). Die Lösung des Selenolats wird anschließend auf $-70\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit 1.0 g EtOC(O)CHBrNH^tBOC (3.54 mmol) versetzt, woraufhin sich der Reaktionsansatz tiefrot zu färben beginnt. Beim Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur, ändert sich die Farbe der Lösung, beginnend bei ca. $-40\text{ }^\circ\text{C}$, zu braun (M = Mo) bzw. über braun zu grün (M = W). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Ansatz in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Die folgende säulenchromatographische Aufarbeitung (20 cm Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan/Petroleumbenzin 1 : 2 bis 1 : 1) liefert im Fall der Umsetzung von "Na[SecpW(CO)₃]" neben Spuren nicht identifizierter Verbindungen als metallorganisches Hauptprodukt 430 mg $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}]_2$ (0.521 mmol entsprechend 38.5 % d. Th.). Im Fall der Umsetzung mit "Na[SecpMo(CO)₃]" erfolgt bei Auftauen eine vollständige Zersetzung des Ansatzes. Es können keine metallorganischen Produkte identifiziert werden.

Bromierung von geschütztem L-Phenylalanin (L-EtOC(O)CH(CH₂Ph)NH^tBOC)

3.20 g (10.9 mmol) L-EtOC(O)CH(CH₂Ph)NH^tBOC und 3.00 g (16.8 mmol) N-Bromsuccinimid werden in 50 ml CCl₄ gelöst und für 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen

der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Ansatz in Diethylether aufgenommen und filtriert. Anschließend wird das Produktgemisch säulenchromatographisch an 10 cm Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel gereinigt. Schließlich erfolgt eine Kristallisation aus Diethylether/Petroleumbenzin.

**3-Brom-2-^tbutoxycarbonylimino-3-phenyl-propionsäure;
EtOC(O)C(CHBrPh)=N^tBOC (20)**

DC (Et₂O): $R_f = 0.45$

Ausbeute: 2.80 g (7.56 mmol) = 69 % d. Th.

Schmelzpunkt: 46 °C

¹H-NMR (400.13 MHz): 7.72-7.35 (m, 5H, C₆H₅); 5.34 (s, 1H, CHBr); 4.15 (q, ³J_{HH} = 7.13 Hz, 2H, CH₂); 1.63 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1.07 (t, ³J_{HH} = 7.13 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR (100.61 MHz): 158.63 (s, C(O)OEt); 158.53 (s, C=N); 157.93 (s, C(O)O^tBu); 140.54 (s, *ipso*-C₆H₅); 129.41 (s, *p*-C₆H₅); 128.47 (s, *m*-C₆H₅); 126.77 (s, *o*-C₆H₅); 84.26 (s, C(CH₃)₃); 62.90 (s, CH₂CH₃); 53.41 (s, CHBr); 27.95 (s, C(CH₃)₃); 13.40 (s, CH₂CH₃)

MS (CI-pos., NH₃, m/z [%]): 387 [M + NH₄⁺, 64]; 370 [M + H⁺, 16]; 331 [387-C₄H₈, 38]

**Z-3-Brom-2-^tbutoxycarbonylamino-3-phenylacrylsäure;
Z-EtOC(O)C(=CBrPh)NH^tBOC (21)**

Ausbeute: 2.80 g (7.56 mmol) = 100 % d. Th

Schmelzpunkt: 104 °C

¹H-NMR: 7.36-7.27 (m, 5H, C₆H₅); 6.48 (s, br, 1H, NH); 3.98 (q, ³J_{HH} = 7.15 Hz, 2H, CH₂); 1.47 (s, 9H, C(CH₃)₃); 0.87 (t, ³J_{HH} = 7.15 Hz, 3H, CH₃)

¹³C-NMR: 162.91 (s, C(O)OEt); 151.98 (s, C(O)O^tBu); 137.70 (s, NHC=CBr); 129.75 (s, *ipso*-C₆H₅); 129.16 (s, *p*-C₆H₅); 129.12 (s, *m*-C₆H₅); 128.26 (s, *o*-C₆H₅); 104.42 (s, C=CBrPh); 82.09 (s, C(CH₃)₃); 61.78 (s, CH₂CH₃); 28.15 (s, C(CH₃)₃); 13.38 (s, CH₂CH₃)

MS (CI-pos., NH_3 , m/z [%]): 756 [$2\text{M} + \text{NH}_4^+$, 10]; 739 [$2\text{M} + \text{H}^+$, 0.5]; 700 [$756 - \text{C}_4\text{H}_8$, 3.5]; 677 [$756 - \text{Br}$, 2]; 638 [$2\text{M} - \text{tBuCO}_2$, 1]; 387 [$\text{M} + \text{NH}_4^+$, 92]; 370 [$\text{M} + \text{H}^+$, 49]; 331 [$387 - \text{C}_4\text{H}_8$, 100]

Elementaranalyse:

$\text{M}(\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrNO}_4) = 370.24 \text{ g/mol}$

ber. [%] C: 51.91 H: 5.44 N: 3.78

exp. [%] C: 51.80 H: 5.39 N: 3.63

8.4.10 Umsetzung von " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " mit Lactonen

Die Darstellung von " $\text{Na}[\text{SecpW}(\text{CO})_3]$ " erfolgt gemäß Kapitel 8.2.1 (Ansatzgröße: 2.71 mmol [$\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Cl}$]). Die Lösung des Selenolats wird zuerst mit 1.00 g (3.78 mmol) 18-Krone-6 und dann mit 233 mg (2.71 mmol) γ -Butyrolacton bzw. 272 mg (2.71 mmol) δ -Valerolacton versetzt. Schließlich wird nach 3 h Reaktionszeit zum Reaktionsansatz 1.00 g $\text{tBu}_4\text{NCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bzw. 1.56 g Bis-(triphenylphosphoranyliden)-ammoniumchlorid (PPNCl, 2.71 mmol) gegeben. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie. Die rotbraune Färbung der Reaktionslösung durch das Selenolat schlägt im Verlauf der Reaktion nach grün-braun um. Die durch die Dünnschichtchromatographie detektierte Menge an [$\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}$] $_2$ bleibt über die ganze Reaktionszeit annähernd konstant. Nach 2 bzw. 16 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Reaktionsansatz in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Anschließend wird mit Na_2SO_4 versetzt und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionslösung filtriert, auf ein Volumen von etwa 8 ml eingengt, mit ca. 20 ml Petroleumbenzin versetzt und zur Kristallisation auf -18°C abgekühlt. Dabei fällt verunreinigtes [$\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}$] $_2$ aus. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wird der Ansatz einer säulenchromatographischen Reinigung an 20 cm Kieselgel mit einem Gemisch von Dichlormethan/Petroleumbenzin (Verhältnis 1 : 1) unterworfen. Man erhält zwischen 390 (0.473 mmol entsprechend 34.9 % d. Th.) und 450 mg (0.546 mmol entsprechend 40.3 % d. Th.) [$\text{cpW}(\text{CO})_3\text{Se}$] $_2$. Weitere metallorganische Verbindungen können nicht isoliert werden.

8.5 Durchführung der Versuche zu Kapitel 5

8.5.1 Umsetzung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " mit Carbonsäurechloriden

Die Darstellung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " erfolgt gemäß Kapitel 8.2.4 unter Verwendung von 500 mg [$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$] (1.28 mmol), 3 ml 1.0 M $\text{NaBEt}_3\text{H/THF}$ -Lösung (3.00 mmol), 1 ml tBuOH (10.5 mmol) und 202 mg grauem Selen (2.56 mmol). Zu der Reaktionslösung wird dann 1 ml der monofunktionalen Carbonsäurechloride (Phenyllessigsäurechlorid: 7.56 mmol bzw. Chloressigsäurechlorid: 12.6 mmol) bzw. eine stöchiometrische Menge des bifunktio-

nen Säurechlorids (Di(4-chlorcarbonylbenzolsulfonyl)methylamin: 0.557 g, 1.28 mmol) hinzu gegeben. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Bei der Umsetzung mit Phenyllessigsäurechlorid färbt sich die Reaktionslösung rot. Es wird weitere 15 h gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wird in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Schließlich erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung an 25 cm Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan/Petroleumbenzin 1 : 3), wobei der Monoselenocarboxylato-Komplex erhalten wird. Als Nebenprodukt treten geringe Mengen $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ auf. $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ (**17**) ist ein orangefarbener Feststoff, der in kristalliner Form eine rote Farbe annimmt. Er ist in Dichlormethan, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Chloroform und THF gut löslich; in unpolaren Lösungsmitteln wie Petroleumbenzin oder Diethylether ist er unlöslich bzw. schwer löslich. Die Verbindung ist unter Schutzgas über mehrere Monate stabil; an der Luft zersetzt sie sich innerhalb einiger Tage unter Abscheidung roten Selen.

Die Durchführung und Aufarbeitung der Reaktion mit Chloressigsäurechlorid erfolgt analog zum oben beschriebenen Weg. Nach Zugabe des Säurechlorids bleibt die Farbe der Reaktionslösung bei dunkelrotbraun. Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert als identifiziertes Produkt lediglich $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (100 mg, 0.256 mmol).

Bei der Reaktion mit Di(4-chlorcarbonylbenzolsulfonyl)methylamin ist nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur keine Umsetzung festzustellen. Der Ansatz wird dann zunächst für zwei Stunden auf 60 °C erwärmt, wobei weiterhin keine Reaktion zu beobachten ist. Schließlich wird die Reaktionslösung für eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Dabei beginnt sich nach kurzer Zeit graues Selen abzuscheiden. Am Ende der Stunde hat sich das Selenolat vollständig zersetzt.

**Bis[(μ -phenylacetylselenolato)tetracarboxylmangan(I)];
 $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{CH}_2\text{Ph})]_2$ (**17**)**

DC ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ 1 : 3): $R_f = 0.50$

Ausbeute: 393 mg (0.538 mmol) = 42 % d. Th.

Schmelzpunkt: 121 °C

$^1\text{H-NMR}$: 7.36 (m_c , br, 5H, Ph); 4.09 (s, br, 2H, CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$: 215.19, 212.30 (s, br, CO); 196.61 (s, br, Se-C(O)- CH_2); 131.95 (s, br, *ipso*- C_6H_5); 129.30 (s, br, *o*- C_6H_5); 128.97 (s, br, *m*- C_6H_5); 127.86 (s, br, *p*- C_6H_5); 54.65 (s, br, CH_2)

$^{77}\text{Se-NMR}$: -150.9 (s)

IR (KBr, $[\text{cm}^{-1}]$):	$\nu(\text{CO}) = 2077 \text{ (s)}, 2020 \text{ (s)}, 2001 \text{ (s)}, 1958 \text{ (s)}; \nu(\text{SeC}=\text{OCH}_2) = 1709 \text{ (m)}$
MS (EI, m/z [%]):	732 $[\text{M}^+, 9]$; 620 $[\text{M}^+ - 4\text{CO}, 51]$; 592 $[\text{M}^+ - 5\text{CO}, 14]$; 508 $[\text{M}^+ - 8\text{CO}, 10]$; 480 $[\text{M}^+ - 9\text{CO}, 55]$; 452 $[\text{M}^+ - 10\text{CO}, 28]$; 389 $[480^+ - \text{CH}_2\text{Ph}, 56]$; 366 $[\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{SeMn}(\text{CO})_4^+, 19]$; 361 $[\text{Mn}_2\text{Se}_2\text{CH}_2\text{Ph}^+, 14]$; 310 $[\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{SeMn}(\text{CO})_2^+, 17]$; 282 $[\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{SeMn}(\text{CO})^+, 22]$; 270 $[\text{Mn}_2\text{Se}_2^+, 9]$; 258 $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{CH}_2\text{Ph}^+, 6]$; 254 $[\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{SeMn}^+, 45]$; 230 $[\text{Mn}(\text{CO})_3\text{CH}_2\text{Ph}^+, 4]$; 226 $[\text{PhCH}_2\text{SeMn}^+, 56]$; 215 $[\text{MnSe}_2^+, 1]$; 202 $[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{Ph}^+, 3]$; 190 $[\text{Mn}_2\text{Se}^+, 2]$; 174 $[\text{Mn}(\text{CO})\text{CH}_2\text{Ph}^+, 2]$; 163 $[\text{MnSeCO}^+, 4]$; 146 $[\text{MnCH}_2\text{Ph}^+, 18]$; 135 $[\text{MnSe}^+, 6]$; 119 $[\text{PhCH}_2\text{CO}^+, 9]$; 91 $[\text{PhCH}_2^+, 100]$; 65 $[\text{C}_5\text{H}_5^+, 22]$; 55 $[\text{Mn}^+, 15]$; 51 $[\text{C}_4\text{H}_3^+, 3]$
Elementaranalyse:	$\text{M}(\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_{10}\text{Se}_2) = 730.16 \text{ g / mol}$
	ber. [%]: C: 39.48 H: 1.93
	exp. [%]: C: 39.00 H: 1.89

8.5.2 Darstellung der Bis[tetracarbonylmangan(I)] μ -selenolato-Derivate von Formiaten

Die Darstellung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " erfolgt wie in Kapitel 8.2.4 beschrieben (Ansatzgröße: 1.28 mmol $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$). Zur Lösung des Selenolats wird 1 ml $^{\text{sec}}$ Butylchloroformiat (7.71 mmol) bzw. 1 ml 2-Chlorethylchloroformiat (9.69 mmol) gegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung rot zu färben beginnt. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie. Es wird weitere 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Ansatz in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Schließlich erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches an 25 cm Kieselgel mit einem 1 : 2 Gemisch von Dichlormethan und Petroleumbenzin als Laufmittel. Bei beiden Umsetzungen können die Monoselenocarbonato-Komplexe isoliert werden; als Nebenprodukt werden nur sehr geringe Mengen $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ erhalten. Die Bis[tetracarbonylmangan(I)] μ -selenolato-Derivate von Formiaten sind in der amorphen Form gelb bis orangefarben, in der kristallinen Form rot. Sie sind in Dichlormethan, Ethanol, Methanol, Aceton, Toluol, Chloroform und THF gut löslich; in unpolaren Lösungsmitteln wie Petroleumbenzin oder Diethylether unlöslich bzw. schwer löslich. Die Verbindungen sind unter Schutzgas über mehrere Monate stabil; an der Luft zersetzen sie sich innerhalb einiger Wochen.

**Bis[(μ -O-^{sec}butylselenocarbonato-Se-)]tetracarbonylmangan(I);
[Mn(CO)₄(μ -SeC(O)O^{sec}Bu)]₂ (18)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1 : 2): $R_f = 0.45$

Ausbeute: 542 mg (0.781 mmol) = 61 % d. Th.

Schmelzpunkt: 74 °C

¹H-NMR: 4.12 (m_c, br, 2H, CH₂); 2.00 (m_c, br, 1H, CH); 0.97 (m_c, br, 6H, CH₃)

¹³C-NMR: 215.44, 211.65 (s, br, CO); 160.73 (s, Se-C(O)-O); 76.23 (s, CH₂); 27.81 (s, CH); 18.97 (s, CH₃)

⁷⁷Se-NMR: -233.7 (s)

IR (CH₂Cl₂, [cm⁻¹]): $\nu(\text{CO}) = 2081$ (s), 2044 (s), 1992 (s), 1956 (s); $\nu(\text{Se-C=O-O}) = 1716$ (m)

MS (EI, m/z [%]): 696 [M⁺, 10]; 595 [Mn₂(CO)₈Se₂C(O)O^{sec}Bu⁺, 2]; 584 [M⁺ - 4CO, 38]; 556 [M⁺ - 5CO, 1]; 528 [M⁺ - 6CO, 12]; 515 [Mn₂(CO)₈SeC(O)O^{sec}Bu⁺, 4]; 500 [M⁺ - 7CO, 5]; 483 [556⁺ - ^{sec}BuO, 4]; 472 [M⁺ - 8CO, 21]; 444 [M⁺ - 9CO, 66]; 416 [M⁺ - 10CO, 4]; 399 [472⁺ - ^{sec}BuO, 4]; 392 [500⁺ - SeCO, 4]; 371 [444⁺ - ^{sec}BuO, 12]; 364 [472⁺ - SeCO, 12]; 348 [Mn(CO)₄SeC(O)O^{sec}Bu, 1]; 343 [416⁺ - ^{sec}BuO, 6]; 363 [Mn₂Se(O^{sec}Bu)₂⁺, 74]; 320 [Mn(CO)₃SeC(O)O^{sec}Bu⁺, 1]; 298 [Mn₂Se₂CO⁺, 4]; 292 [Mn(CO)₃SeC(O)O^{sec}Bu⁺, 10]; 270 [Mn₂Se₂⁺, 34]; 263 [Mn₂SeO^{sec}Bu⁺, 100]; 236 [MnSeC(O)O^{sec}Bu⁺, 3]; 215 [MnSe₂⁺, 4]; 212 [Mn(CO)₃O^{sec}Bu⁺, 1]; 208 [MnSeO^{sec}Bu⁺, 2]; 190 [Mn₂Se⁺, 8]; 184 [Mn(CO)₂O^{sec}Bu⁺, 3]; 135 [MnSe⁺, 4]; 128 [MnO^{sec}Bu⁺, 4]; 108 [SeCO⁺, 4]; 80 [Se⁺, 2]; 73 [^{sec}BuO⁺, 1]; 55 [Mn⁺, 19]

Elementaranalyse: M(C₁₈H₁₈Mn₂O₁₂Se₂) = 694.13 g / mol

ber. [%]: C: 31.15 H: 2.61

exp. [%]: C: 31.04 H: 2.62

**Bis[(μ -O-chlorethylselenocarbonato-Se-)]tetracarbonylmangan(I);
[Mn(CO)₄(μ -SeC(O)OCH₂CH₂Cl)]₂ (19)**

DC (CH₂Cl₂/PE 1: 2): $R_f = 0.65$

Ausbeute: 642 mg (0.909 mmol) = 73 % d. Th.

Schmelzpunkt: 132 °C

¹H-NMR: 4.56 (m_c, br, [AA'BB'], 2H, O-CH₂); 3.72 (m_c, br, [AA'BB'], 2H, CH₂Cl)

¹³C-NMR: 214.98, 211.42 (s, CO); 160.56 (s, Se-C(O)-O); 68.68 (s, O-CH₂); 40.72 (s, CH₂Cl)

⁷⁷Se-NMR: -221.7 (s)

IR (KBr, [cm⁻¹]): $\nu(\text{CO}) = 2079$ (s), 2010 (s, br), 1970 (s); $\nu(\text{Se-C=O-O}) = 1711$ (m)

MS (EI, m/z [%]): 708 [M⁺, 8]; 596 [M⁺ - 4CO, 16]; 540 [M⁺ - 6CO, 2]; 521 [M⁺ - SeC(O)O(CH₂)₂Cl, 2]; 488 [596⁺ - SeCO, 4]; 484 [M⁺ - 8CO, 1]; 456 [M⁺ - 9CO, 1]; 409 [Mn₂(CO)₄SeC(O)O(CH₂)₂Cl⁺, 1]; 381 [488⁺ - C(O)O(CH₂)₂Cl, 2]; 377 [Mn₂Se₂C(O)O(CH₂)₂Cl⁺, 4]; 376 [Mn₂SeC(O)O(CH₂)₂Cl(O(CH₂)₂Cl⁺, 4]; 354 [M⁺/2, 57]; 348 [Mn₂Se(O(CH₂)₂Cl)₂⁺, 28]; 326 [Mn(CO)₃SeC(O)O(CH₂)₂Cl⁺, 8]; 304 [Mn₂Se(O(CH₂)₂Cl)Cl⁺, 23]; 298 [Mn(CO)₂SeC(O)O(CH₂)₂Cl⁺ oder Mn₂Se₂CO⁺, 15]; 270 [Mn(CO)SeC(O)O(CH₂)₂Cl⁺ oder Mn₂Se₂⁺, 29]; 260 [Mn₂SeCl₂⁺, 15]; 242 [MnSeC(O)O(CH₂)₂Cl⁺, 5]; 225 [Mn₂SeCl⁺, 64]; 218 [Mn(CO)₃O(CH₂)₂Cl⁺, 2]; 215 [MnSe₂⁺, 7]; 190 [Mn₂Se⁺ oder Mn(CO)₂O(CH₂)₂Cl⁺, 10]; 179 [MnSeO(CH₂)₂⁺, 46]; 163 [Mn(CO)Se⁺, 5]; 135 [MnSe⁺, 18]; 134 [MnO(CH₂)₂Cl⁺, 52]; 108 [SeCO⁺, 14]; 90 [MnCl⁺, 18]; 83 [MnCO⁺, 5]; 80 [Se⁺, 11]; 63 [CH₂CH₂Cl⁺, 14]; 55 [Mn⁺, 52]

Elementaranalyse: M(C₁₄H₈Cl₂Mn₂O₁₂Se₂) = 706.91 g / mol

ber. [%]: C: 23.79 H: 1.14

exp. [%]: C: 23.62 H: 1.10

8.5.3 Umsetzung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " mit Chlormethylsilanen

Die Durchführung bei der Darstellung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " entspricht dem in Kapitel 8.2.4 beschriebenen Weg (Ansatzgröße: 1.28 mmol $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$). Zu der Lösung des Selenolats werden 1 ml Chlormethyl-trimethylsilan (7.17 mmol) bzw. 201 mg Bis-(chlormethyl)-dimethylsilan (1.28 mmol) gegeben. Der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich nach der Zugabe der Halogenverbindung nicht und die DC liefert keinerlei Hinweis auf die Bildung der Zielverbindung. Nach 16 h Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktionslösung für 2 h auf 40 °C erwärmt, ohne daß ein Einsetzen der Reaktion zu detektieren wäre. Anschließend wird die Reaktion durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum abgebrochen. Der Reaktionsansatz wird in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Daraufhin erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung des Produktgemisches an 20 cm Kieselgel. Unter Verwendung eines Gemisches von Dichlormethan und Petroleumbenzin (Verhältnis 1 : 1) eluiert lediglich $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (80 mg, 0.205 mmol). Anschließend wird das Laufmittel über reines Dichlormethan zu einem Gemisch von Dichlormethan und Aceton (Verhältnis 1 : 1) verändert. Dabei eluieren jedoch nur geringe Mengen unsauberer nicht identifizierbarer Verbindungen. Die Masse der Reaktionsprodukte verbleibt auf der Säule. Wird anstelle der säulenchromatographischen Reinigung versucht das Produktgemisch durch Kristallisation zu reinigen, erhält man ebenfalls keine saubere Verbindung.

8.5.4 Umsetzung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " mit $\text{EtOC(O)CHBrNH}^t\text{BOC}$

Die Darstellung von " $\text{Na}_2[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-Se}_2)]$ " erfolgt wie in Kapitel 8.2.4 beschrieben (Ansatzgröße: 1.28 mmol $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$). Anschließend wird die Lösung des Selenolats auf –70 °C abgekühlt und mit 1.0 g $\text{EtOC(O)CHBrNH}^t\text{BOC}$ (3.54 mmol) versetzt, woraufhin sich der Reaktionsansatz leuchtend rot zu färben beginnt. Nach ca. 15 min scheint die Reaktion abgeschlossen, die Farbe der Reaktionslösung bleibt unverändert. Nach 30 min wird der Reaktionsansatz langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei bei etwa –40 °C langsam eine braune Färbung der Lösung einsetzt. Bei Raumtemperatur ist die Farbe der Lösung braun. Eine anschließende Filtration und eine säulenchromatographische Aufarbeitung liefert keine identifizierbaren metallorganischen Produkte. Reduziert man das Lösungsmittelvolumen bei –70 °C und versucht anschließend bei –70 °C zu kristallisieren, so erfolgt die Zersetzung innerhalb einer Stunde während der Kristallisation. Auch in diesem Fall können keine metallorganischen Produkte identifiziert werden.

8.6 Durchführung der Versuche zu Kapitel 6

8.6.1 Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ (**19**) mit Natriumphenylselenolat

Zu einer Lösung von 123 mg Diphenyldiselenid (0.393 mmol) in 30 ml THF wird eine äquimolare Menge NaH gegeben, woraufhin sofort eine Gasentwicklung (H_2) eintritt. Nach zehn Minuten ist die Reaktion abgeschlossen und man erhält eine farblose Suspension des Natriumphenylselenolats in THF. Zu dieser Reaktionsmischung werden 247 mg des Selenolatokomplexes (**19**) (0.393 mmol) gegeben, was eine sofortige rotbraune Färbung der Reaktionslösung zur Folge hat. Die Umsetzung wird mittels Dünnschichtchromatographie überprüft, wobei weder bei unpolaren (Petroleumbenzin), noch bei mäßig polaren Lösungsmitteln (Dichlormethan) oder in Mischungen von beiden laufende Fraktionen auftreten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Dabei erhält man ein gelbbraunes Filtrat, sowie einen hellbraunen Rückstand. Versuche unter Zugabe von Ph_4AsCl als großes Gegenkation aus dem Filtrat heraus zu kristallisieren (Dichlormethan/Petroleumbenzin, -18°C), sowie eine säulenchromatographische Reinigung des Filtrats (25 cm Kieselgel, Laufmittel: Dichlormethan/Aceton 1 : 1) bleiben erfolglos. Durch keine der beiden Methoden kann ein einheitliches Produkt isoliert werden. Kristallisationsversuche mit dem Rückstand der Filtration liefern ebenfalls keine sauberen Verbindungen.

8.6.2 Umsetzung von $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ (**19**) mit Natriumiodid

628 mg $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\mu\text{-SeC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2]$ (**19**) (1.0 mmol) werden in 20 ml Aceton gelöst und mit 300 mg NaI (2.0 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird den in Tabelle 8.6 aufgeführten Reaktionsbedingungen unterworfen; der Reaktionsverlauf wird mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt.

Tab. 8.6: Umsetzung von **19** mit Natriumiodid

Reaktionszeit [h]	Reaktionstemperatur	Produkte
16	RT	Edukt
2	40°C	Zersetzung
0.5	Rückfluß	Zersetzung

Mit Beginn der offensichtlichen Zersetzung des Selenolato-Komplexes unter Abscheidung roten Selens wird die Reaktion abgebrochen. Der Ansatz wird filtriert und Kristallisationsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen (Dichlormethan/Petroleumbenzin, Ethanol, Aceton/Diethylether) durchgeführt, die jedoch nicht zur Kristallisation einer reinen Verbindung führen. Säulenchromatographische Methoden zur Trennung des Produktgemisches scheitern am schlechten Laufverhalten der Produkte selbst in polaren Laufmitteln (Aceton). Der in der Ethylgruppe iodierter Komplex kann nicht nachgewiesen werden.

8.6.3 Umsetzung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ mit EtSH bzw. $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$

Zu einer Lösung von 700 mg $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ (1.55 mmol) in 20 ml Dioxan werden 50 mg Azobis(isobutyronitril) (0.30 mmol) und 1.3 ml EtSH (17.5 mmol) bzw. 1.2 ml $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ (17.2 mmol) hinzu gegeben. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels Dünnschichtchromatographie. Die Reaktionslösung wird zunächst eine Stunde bei Raumtemperatur gehalten und dann für zwei Stunden auf 65 °C erwärmt. Schließlich wird die Reaktion noch für weitere fünf Stunden leicht refluxiert, wobei es langsam zur Abscheidung grauen Selens kommt. Nach Abbruch der Reaktion und Abkühlen auf Raumtemperatur, werden 5 ml Cyclohexen hinzu gegeben und weitere 30 min gerührt. Nach Filtration der Reaktionslösung und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Ansatz einer säulenchromatographischen Aufarbeitung an 25 cm Kieselgel unterzogen. Unter Verwendung eines Gemisches von Dichlormethan/Petroleumbenzin (1 : 3) eluieren zunächst 50 mg $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$ (0.08 mmol entsprechend 10.3 % d. Th.) und als zweite Fraktion 200 mg des nicht umgesetzten Allylkomplexes (0.44 mmol). Auch nach Wechsel zu polarerer Laufmitteln finden sich im Eluat keine weiteren detektierbaren Fraktionen, es bleibt jedoch ein Rückstand dunkler Färbung auf der Säule zurück.

8.6.4 Umsetzung von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$ mit *Grubbs'* Katalysator

400 mg des Allylkomplexes (0.883 mmol) werden in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit 36 mg (0.044 mmol) bzw. 727 mg (0.883 mmol) $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PCy}_3)_2=\text{CPh}]$ versetzt. Der Reaktionsverlauf wird mit Dünnschichtchromatographie verfolgt. Im Fall der katalytischen Menge ist bei Raumtemperatur nach 40 h keine Reaktion festzustellen. Auch eine Reaktionsführung am Rückfluß zeigt nach sechs Stunden keinerlei Umsatz. Es ist weder eine Gasentwicklung (Ethen) noch die Bildung von Styrol zu beobachten. Bei Einsatz äquimolarer Mengen des Katalysators ist bereits nach wenigen Minuten keinerlei Edukt mehr in der Reaktionslösung vorhanden. Nach der Filtration der Reaktionslösung zeigt die DC weit über zehn schwache, farbige Fraktionen, so daß von einer säulenchromatographischen Aufarbeitung abgesehen wird. Kristallisationsversuche des Rückstandes nach der Filtration in verschiedenen Lösungsmittelgemischen führen zu keinem einheitlichen Produkt.

8.6.5 Reduktion von $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{SiMe}_3]$ und anschließende Oxidation der Produkte

Eine Lösung von 201 mg $[\text{cpW}(\text{CO})_3\text{SeCH}_2\text{SiMe}_3]$ (0.40 mmol) in 10 ml THF wird mit 0.8 ml einer 1.0 M Lösung von NaBEt_3H in THF versetzt, woraufhin sofort ein Farbumschlag von rot nach ockerbraun erfolgt. Wird die Reaktionslösung anschließend mit Dimethylsulfoxid versetzt, erfolgt keine Reaktion; Oxidation mit unbehandeltem Kieselgel liefert quantitativ $[\text{cpW}(\text{CO})_3]_2$, sowie Spuren des Edukts. Die Reaktionssuspension wird über wenig Kieselgel filtriert, der Rückstand nach Trocknen im Vakuum in Dichlormethan suspensiert und mit H_2O_2 versetzt. Anschließend wird über Na_2SO_4 getrocknet und erneut filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein Gemisch von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SeCH}_2\text{SiMe}_3$ (12 mg, 0.047 mmol) und des entsprechenden Diselenids^[152] (31 mg, 0.093 mmol entsprechend 46.5 % d. Th.) im Verhältnis 1 : 2.

Kapitel 9

Literaturverzeichnis

- [001] J. J. Berzelius; *Acad. Handl. Stockholm*, **39**, 13, (1818).
- [002] A. F. Hollemann und E. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, S. 613ff, (**1995**).
- [003] N. N. Greenwood und A. Earnshaw; *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, S. 976ff, (**1988**).
- [004] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Selen (System-Nr. 10), 8. Aufl., Hauptwerk und Ergänzungsbände, verschiedene Verlage, (**1942 bis 1984**).
- [005] U. Wiese in: *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie Bd. 21*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, S. 227ff, (**1982**).
- [006] K. Soda, H. Tanaka und E. Esaki; *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds Vol. 2*, Hrsg.: S. Patai, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapur, S. 349ff, (**1987**).
- [007] L. Stryer; *Biochemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, S. 618f, (**1991**).
- [008] O. Epp, R. Ladenstein und A. Wendel; *Eur. J. Biochem.*, **133**, 51, (1983).
- [009] A. L. Patterson; *Phys. Rev.*, **46**, 372, (1934).
- [010] A. L. Patterson; *Z. Krist.*, **A90**, 517, (1935).
- [011] K. B. Sharpless und R. F. Lauer; *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2697 (1973).
- [012] K. B. Sharpless, R. F. Lauer und A. Y. Teranishi; *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6137 (1973).
- [013] K. B. Sharpless, M. W. Young und R. F. Lauer; *Tetrahedron Lett.*, 1979 (**1973**).
- [014] H. J. Reich, I. L. Reich und J. M. Renga; *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5813 (1973).
- [015] D. L. J. Clive; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 695, (**1973**).
- [016] A. Krief und L. Hevesi; *Organoselenium Chemistry I*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, (**1988**).
- [017] D. Liotta (Hrsg.); *Organoselenium Chemistry*, Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapur, (**1987**).
- [018] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und D. P. Gaur; *Metal Alkoxides*, Academic, New York, (**1978**).

- [019] I. P. Rothwell und M. H. Chisholm; *Comprehensive Coordination Chemistry Bd. II*, Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty, Pergamon, New York, S. 335ff, (**1987**).
- [020] I. P. Rothwell; *Acc. Chem. Res.*, **21**, 153, (1988).
- [021] R. C. Mehrotra, A. Singh und U. M. Tripathi; *Chem. Rev.*, **91**, 1287, (1991).
- [022] J. R. Dilworth und J. Hu; *Adv. Inorg. Chem.*, **40**, 411, (1993).
- [023] W. Hieber und W. Beck; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **305**, 265, (1960).
- [024] J. Laube; *Dissertation*, Braunschweig, (**2000**).
- [025] F. H. Allen und O. Kennard; *Cambridge Structural Database CCDC*, Version 5.22, Oktober 2001, *Chem. Des. Autom. News*, **8**, 31, (1993).
- [026] P. O'Brien; *Chemtronics*, **5**, 61, (1991).
- [027] W. Hirpo, S. Dhingra, A. C. Sutorik und M. G. Kanatzidis; *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1597, (1993).
- [028] J. J. G. Moura, M. Teixeira und I. Moura; *Pure Appl. Chem.*, **61**, 915, (1989).
- [029] M. Teixeira, G. Fauque, I. Moura, P. A. Lespinet, Y. Berlier, B. C. Prickril, H. D. Peck, A. V. Xavier und J. J. G. Moura; *Eur. J. Biochem.*, **167**, 47, (1987).
- [030] S. Yamazaki; *J. Biol. Chem.*, **257**, 7926, (1982).
- [031] M. K. Eidsness, R. A. Scott, B. C. Prickril, D. V. DerVertanian, J. LeGall, J. J. G. Moura, H. D. Peck; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **86**, 147, (1989).
- [032] A. Marganian, N. Baidya, M. M. Olmstend und P. K. Mascharak; *Inorg. Chem.*, **31**, 2992, (1992).
- [033] N. Baidya, B. C. Noll, M. M. Olmstend und P. K. Mascharak; *Inorg. Chem.*, **31**, 2999, (1992).
- [034] J. Arnold; *Progr. Inorg. Chem.*, **43**, 354, (1995).
- [035] P. G. Jones und C. Thöne; *Chem. Ber.*, **123**, 1975, (1990).
- [036] E. W. Abel, B. C. Crosse und G. V. Hutson; *J. Chem. Soc. (A)*, 2014, (**1967**).
- [037] K. Andrae; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **373**, 209, (1970).
- [038] M. Sato und Y. Yoshida; *J. Organomet. Chem.*, **51**, 231, (1973).
- [039] W. Schulze und M. L. Ziegler; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **481**, 78, (1981).
- [040] H. J. Reich, F. Chow und S. K. Shah; *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6638, (1979).
- [041] S. Torii, T. Inokuchi und N. Hasegawa; *Chem. Lett.*, 639, (**1980**).
- [042] D. L. Klayman und T. S. Griffin; *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 197, (1973).

- [043] K. B. Sharpless und M. W. Young; *J. Org. Chem.*, **40**, 947, (1975).
- [044] D. Liotta, M. Saindane, C. Barnum, H. Ensley und P. Balakrishnan; *Tetrahedron Lett.*, 3043, (1981).
- [045] D. Seyferth und R. S. Henderson; *J. Organomet. Chem.*, **204**, 333, (1981).
- [046] W. Eikens, C. Kienitz, P. G. Jones und C. Thöne; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3329, (1994).
- [047] W. Eikens, S. Jäger, P. G. Jones und C. Thöne; *J. Organomet. Chem.*, **511**, 67, (1996).
- [048] S. Jäger, P. G. Jones, J. Laube und C. Thöne; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 352, (1999).
- [049] T. S. Piper und G. Wilkinson; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 104, (1956).
- [050] C. E. Coffey; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 179, (1963).
- [051] J. A. Gladysz, G. M. Williams, W. Tam, D. L. Johnson, D. W. Parker und J. C. Selover; *Inorg. Chem.*, **18**, 553, (1979).
- [052] C. Thöne; *Habilitationsschrift*, Braunschweig, (1999).
- [053] P. G. Jones und C. Thöne; *Inorg. Chem.*, **35**, 6625, (1996).
- [054] P. G. Jones, J. Laube und C. Thöne; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 397, (1998).
- [055] R. B. King, J. C. Stokes und T. F. Korenowski; *J. Organomet. Chem.*, **11**, 641, (1968).
- [056] W. Eikens; *Dissertation*, Braunschweig, (1996).
- [057] J. Grobe, J. E. Helgerud und H. Stierand; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **371**, 123, (1969).
- [058] V. Küllmer, E. Röttinger und H. Vahrenkamp; *Z. Naturforsch.*, **34b**, 217, (1979).
- [059] H. J. Backer und J. B. G. Hurenkamp; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **61**, 802, (1942).
- [060] B. Kersting und B. Krebs; *Inorg. Chem.*, **33**, 3386, (1994).
- [061] S. Tomoda, M. Shimoda, Y. Takeuchi und Y. Iitaka; *Chem. Lett.*, 535, (1988).
- [062] H. J. Gysling und H. R. Luss; *Organometallics*, **8**, 363, (1989).
- [063] A. G. Osborne, R. E. Hollands, R. F. Bryan und S. Lockhart; *J. Organomet. Chem.*, **226**, 129, (1982).
- [064] A. G. Osborne, A. J. Blake, R. E. Hollands, R. F. Bryan und S. Lockhart; *J. Organomet. Chem.*, **287**, 39, (1985).
- [065] P. Tavarès, P. Mevnier, M. M. Kubicki, B. Gautheron, G. Dousse, H. Lavayssière und J. Satgé; *Heteroatom Chem.*, **4**, 383, (1993).
- [066] S. R. Foley, G. P. A. Yap und D. S. Richeson; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1663, (2000).

- [067] P. A. W. Dean, J. J. Vital und N. C. Payne; *Can. J. Chem.*, **63**, 394, (1985).
- [068] P. A. W. Dean, J. J. Vital und N. C. Payne; *Inorg. Chem.*, **23**, 4232, (1984).
- [069] H. Voelker, D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke und F. T. Edelmann; *New J. Chem.*, **23**, 905, (1999).
- [070] T. Trindade, O. C. Monteiro, P. O'Brien und M. Motevalli; *Polyhedron*, **18**, 1171, (1999).
- [071] D. Labahn; *Dissertation*, Göttingen, (1992).
- [072] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Herbst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke und H. W. Roesky; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **620**, 41, (1994).
- [073] H.-U. Hummel, E. Fischer, T. Fischer, D. Gruß, A. Franke und W. Dietzsch; *Chem. Ber.*, **135**, 1565, (1992).
- [074] D. M. R. Barton, H. Dadoun und A. Gourdon; *Nouv. J. Chim.*, **6**, 53, (1992).
- [075] R. K. Shibao, N. L. Keder und H. Eckert; *Inorg. Chem.*, **29**, 4163, (1990).
- [076] M. S. Antelman; *The Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*, Plenum, New York, (1982).
- [077] C. Elschenbroich und A. Salzer; *Organometallchemie*, 3. Aufl., B. G. Teubner, Stuttgart, (1993).
- [078] R. Monahan, D. Brown, L. Waykole und D. Liotta in [017]; S. 207ff.
- [079] D. W. G. Salmond, M. A. Cain und M. C. Sobala; *Tetrahedron Lett.*, 1683, (1977).
- [080] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli und M. Monatnucci; *Tetrahedron Lett.*, **25**, 4975, (1984).
- [081] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli und M. Monatnucci; *J. Org. Chem.*, **48**, 4289, (1983).
- [082] E. N. Deryagina und N. A. Korchevin; *Russ. Chem. Bull. A*, **45**, 223, (1996).
- [083] Y. Liu und Y. Zhang; *Syn. Commun.*, **29**, 4043, (1999).
- [084] E. Bachi und M. Bosch; *J. Org. Chem.*, **57**, 4696, (1992).
- [085] B. Lindgren; *Tetrahedron Lett.*, 4347, (1974).
- [086] J. Roy, W. Gordan, I. L. Schwartz und R. Walter; *J. Org. Chem.*, **35**, 511, (1970).
- [087] D. Liotta, U. Sunay, H. Santiesteban und W. Markiewicz; *J. Org. Chem.*, **46**, 2605, (1981).
- [088] R. M. Scarborough und A. B. Smith; *Tetrahedron Lett.*, 4361, (1977).
- [089] D. Liotta; *Acc. Chem. Res.*, **17**, 28, (1984).

- [090] W. Eikens, S. Jäger, P. G. Jones, J. Laube und C. Thöne; *Chem. Ber.*, **129**, 1275, (1996).
- [091] P. G. Jones, J. Laube und C. Thöne; *Inorg. Chem.*, **36**, 2097, (1997).
- [092] O. Westerhoff, J. Martens und C. Thöne; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **625**, 1823, (1999).
- [093] S. Jäger; *Diplomarbeit*, Braunschweig, (1996).
- [094] H. Kageyama, K. Takagi, T. Murai und S. Kato; *Z. Naturforsch.*, **44b**, 1519, (1989).
- [095] S. Kato, H. Kageyama, K. Takagi, K. Mizoguchi und T. Murai; *J. Prakt. Chem.*, **332**, 898, (1990).
- [096] Y. Kujima, K. Ibi, T. Kanda, H. Ishihara, T. Murai und S. Kato; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 990, (1993).
- [097] Y. Kawahara, S. Kato, T. Kanda und T. Murai; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1881, (1994).
- [098] S. Kato, H. Kageyama, Y. Kawahara, T. Murai und H. Ishihara; *Chem. Ber.*, **125**, 417, (1992).
- [099] Y. Kawahara, S. Kato, T. Kanda, T. Murai und K. Miki; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **79**, (1996).
- [100] I. Jibril, F. T. Esmadi, H. Al-Masri, L. Zsolnai und G. Huttner; *J. Organomet. Chem.*, **510**, 109, (1996).
- [101] N. Sonoda, T. Mizuno, S. Murakami, K. Kondo, A. Ogawa, I. Ryu und N. Kambe; *Angew. Chem.*, **101**, 476, (1989).
- [102] T. Mizuno, I. Nichiguchi, T. Hirashima, A. Ogawa, N. Kambe und N. Sonoda; *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4773, (1990).
- [103] T. van Es; *JS Afr. Chem. Inst.*, **21**, 82, (1968).
- [104] K. B. Sharpless und R. F. Lauer; *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7154, (1972).
- [105] N. A. Korchevin, P. A. Podkuiko, V. K. Stankevich, E. N. Deryagina und B. A. Trofimov; *Russ. J. Gen. Chem.*; **65**, 85, (1995).
- [106] E. N. Deryagina, N. A. Korchevin, P. A. Podkuiko, V. K. Stankevich, B. A. Trofimov und M. G. Voronkov; *Russ. J. Gen. Chem.*, **65**, 1044, (1995).
- [107] E. N. Derygina, N. A. Korchevin, N. V. Russavskaya und V. N. Grabel'nykh; *Russ. Chem. Bull. EN*, **47**, 1827, (1998).
- [108] R. Kober und W. Steglich; *Liebigs Ann. Chem.*, 599, (1983).
- [109] J. McMurray; *Org. React.*, **24**, 187, (1977).
- [110] T. Kametani, Y. Takenohi und E. Yoshi; *J. Org. Chem.*, **48**, 2360, (1983).

- [111] A. Foffani, S. Pignataro, B. Cantone und F. Grasso; *Z. Physik. Chem.*, **45**, 79, (1965).
- [112] R. E. Winters und R. W. Kiser; *Inorg. Chem.*, **4**, 157, (1965).
- [113] J. Müller; *Angew. Chem.*, **84**, 725, (1972).
- [114] N. Maoz, A. Mandelbaum und M. Cais; *Tetrahedron Lett.*, 2087, (1965).
- [115] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson und R. Taylor; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, S1, (**1989**).
- [116] C. Bueno und M. R. Churchill; *Inorg. Chem.*, **26**, 2197, (1987).
- [117] B. S. Lim, J. P. Donahue und R. H. Holm; *Inorg. Chem.*, **39**, 263, (2000).
- [118] C. O. Kienitz, C. Thöne und P. G. Jones; *Inorg. Chem.*, **35**, 3990, (1996).
- [119] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Parkin und W. E. Streib; *Polyhedron*, **9**, 2941, (1990).
- [120] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, S1, (**1987**).
- [121] T. E. Burrow, D. L. Hughes, A. J. Lough, M. J. Maguire, R. H. Morris und R. L. Richards; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1315, (**1995**).
- [122] A. Rettenmaier, K. Weidenhammer und M. L. Ziegler; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **473**, 91, (1981).
- [123] R. Danion-Bougot, D. Danion und G. Francis; *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3742, (1990).
- [124] J. P. Versleijen, M. S. Sanders-Hovens, A. Vanhommerij, J. A. Vekemans und E. M. Meijer; *Tetrahedron*, **49**, 7793, (1993).
- [125] R. W. M. Wardle, C. N. Chau und J. A. Ibers; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1859, (1987).
- [126] R. W. M. Wardle, C. H. Mahler, C. N. Chau und J. A. Ibers; *Inorg. Chem.*, **27**, 2790, (1988).
- [127] C. M. Bates und C. P. Morley; *J. Organomet. Chem.*, **533**, 197, (1997).
- [128] R. W. M. Wardle, S. Bhaduri, C. N. Chau und J. A. Ibers; *Inorg. Chem.*, **27**, 1747, (1988).
- [129] Y. J. Lu, M. A. Ansari und J. A. Ibers; *Inorg. Chem.*, **28**, 4049, (1989).
- [130] Autorenkollektiv; *Organikum*, 17. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, S. 178, (**1988**).
- [131] K. Edgar, R. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams und J. M. Wilson; *J. Chem. Soc. A*, 379, (**1967**).
- [132] H. J. Svec und G. A. Junk; *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2836, (1967).

- [133] R. B. King; *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1429, (1968).
- [134] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreifer, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler; *Chem. Ber.*, **105**, 162, (1972).
- [135] C. J. Marsden und G. M. Sheldrick; *J. Organomet. Chem.*, **40**, 175, (1972).
- [136] W. F. Liaw, S. Y. Chou, S. J. Jung, G. H. Lee und S. M. Peng; *Inorg. Chim. Acta*, **286**, 155, (1999).
- [137] W. Tremel, B. Krebs, K. Greiwe, W. Simon, H. O. Stephan und G. Henkel; *Z. Naturforsch.*, **47b**, 1580, (1992).
- [138] J. Grobe, J. Vetter, B. Krebs und M. Pascaly; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 430, (2000).
- [139] M. Bochmann, A. K. Powell und X. Song; *Inorg. Chem.*, **33**, 400, (1994).
- [140] M. Bochmann, G. C. Bwembya, R. Grinter, J. Lu, K. J. Webb, D. J. Williamson, M. B. Hursthouse und M. Marid; *Inorg. Chem.*, **32**, 532, (1992).
- [141] [77], S. 279.
- [142] M. L. Tobe; *Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie*, VCH, Weinheim, S. 68ff, (1976).
- [143] W. Eikens, P. G. Jones und C. Thöne; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **623**, 735, (1997).
- [144] F. W. Stacey und J. F. Harris; *Org. Reactions*, **13**, 150, (1963).
- [145] T. Posner; *Ber.*, **38**, 646, (1905).
- [146] P. Schwab, R. H. Grubbs und J. W. Ziller; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 100, (1996).
- [147] R. Roy, S. K. Das, R. Dominique, M. C. Trono, F. Hernández-Mateo und F. Santoyo-González; *Pure Appl. Chem.*, **71**, 565, (1999).
- [148] A. Fürstner und K. Langemann; *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9130, (1997).
- [149] S. J. Miller, H. E. Blackwell und R. H. Grubbs; *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 9606, (1996).
- [150] J. L. Herrison und Y. Chauvin; *Makromol. Chem.*, **141**, 161, (1970).
- [151] E. L. Dias, S. T. Nguya und R. H. Grubbs; *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3887, (1997).
- [152] E. W. Abel, S. K. Bhargava, P. K. Mittal, K. G. Orrel und V. Sik; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1561, (1985).
- [153] H. Metzger und E. Müller in: *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie Bd1/II*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, S. 326ff, (1959).
- [154] A. C. T. North, D. C. Philipps und F. S. Matthews; *Acta Cryst. A*, **24**, 351, (1968).
- [155] G. M. Sheldrick; *SHELXS-86/97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, (1990 bis 1997).

- [156] G. M. Sheldrick; *SHELXL-93/97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, (1993 bis 1997).
- [157] [130], S. 638ff.
- [158] W. Bunge in: *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie Bdl/2*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, S. 769ff, (1959).
- [159] H. Richert und H. Schwarz in: *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie Bdl/2*, 4. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, S. 873ff, (1959).
- [160] G. Wilkinson; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 209, (1954).
- [161] D. S. Tarbell, Y. Yamamoto und B. M. Pope; *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **69**, 730, (1972).
- [162] M. E. Lloris und M. Moreno-Manas; *Tetrahedron Lett.*, **44**, 7119, (1993).
- [163] O. Moers, D. Henschel, I. Lange, A. Blaschette und P. G. Jones; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 2388, (2000).
- [164] A. Blaschette; *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1485, (1969).
- [165] H. Hörath; *Gefährliche Stoffe und Zubereitungen*, 4. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, S. 13ff, (1995).
- [166] P. Rinze; *Gefahrstoffe an Hochschulen, Textausgabe der TRGS 451, Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich mit zusätzlichen Erläuterungen*, Hrsg.: GDCh, VCH, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, (1992).
- [167] *Regeln für den Umgang mit Abfällen an der Technischen Universität Braunschweig*, 5. Aufl., Braunschweig, (1998).
- [168] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1991).

Kapitel 10

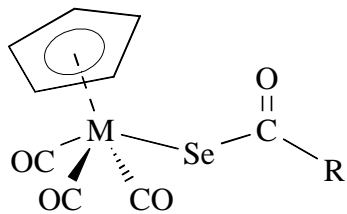
Anhang

10.1 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung	d. Th.	der Theorie
ac	Acetat	EI	Elektronenstoß-Ionisation
Aufl.	Auflage	Et	Ethyl
ber.	berechnet	exp.	experimentell
^t BOC	^{tert} Butoxycarbonyl	gem.	gemessen
^{sec} Bu	sekundäres Butyl	Hrsg.	Herausgeber
^t Bu	tertiäres Butyl	HG/NG	Haupt- bzw. Nebengruppe
br	breit	IR	Infrarot-Spektrum
Bz	Benzyl	ⁿ J	Kopplungskonstante (über n Bindungen)
CI	Chemische Ionisation		
cp	Cyclopentadienyl-Anion	Kap.	Kapitel
Cy	Cyclohexyl	M	beliebiges Metallatom
d / dd / t / q	Dublett / Dublett von Dubletts / Triplett / Quartett (NMR-Spektren)	M'	beliebiges Alkalimetallatom
		[M] ⁺	Molekülion
		m / m _c	Multiplett / Zentrum eines Multipletts (NMR-Spektren)
DC	Dünnschicht- chromatographie	max.	maximal
DMF	N,N'-Dimethylformamid	Me	Methyl

min.	minimal	Tab.	Tabelle
MS	Massenspektrum	tert	tertiäres
m/z	Verhältnis Massenzahl zu Ladungszahl	THF	Tetrahydrofuran
		unabh.	unabhängig
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>	w / m / s / vs	schwach / mittel / stark / sehr stark (IR-Spektren)
<i>o / m / p</i>	ortho / meta / para		
Ph	Phenyl	Zers.	Zersetzung
RT	Raumtemperatur	δ	chemische Verschiebung

10.2 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



1 R = Ph; M = W

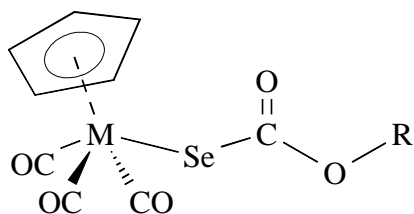
2 R = CH₂Ph; M = W

3 R = CH₂Cl; M = W

4 R = Ph; M = Mo

5 R = CH₂Ph; M = Mo

6 R = CH₂Cl; M = Mo



7 R = Me; M = W

8 R = ^{sec}Bu; M = W

9 R = CH₂CH₂Cl; M = W

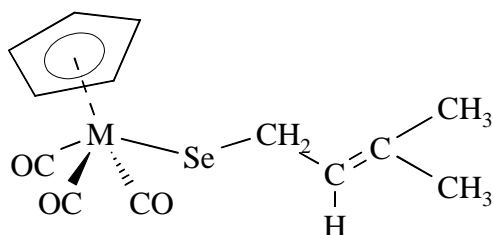
10 R = Ph; M = W

11 R = Me; M = Mo

12 R = ^{sec}Bu; M = Mo

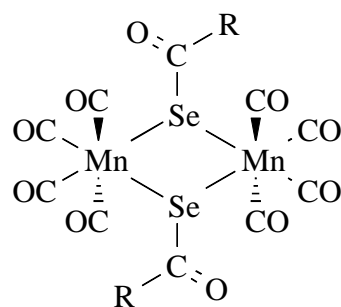
13 R = CH₂CH₂Cl; M = Mo

14 R = Ph; M = Mo



15 M = Mo

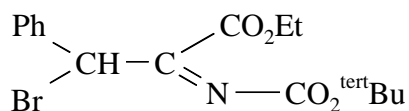
16 M = W



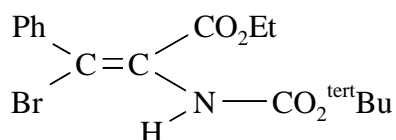
17 R = CH₂Ph

18 R = O^{sec}Bu

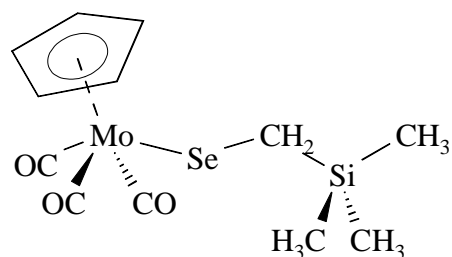
19 R = OCH₂CH₂Cl



20



21



22

10.3 Röntgenographische Daten

10.3.1 Kristalldaten, Strukturlösung und -verfeinerung

Verwendete Bezeichner in den Tabellen 10.3 und 10.4

M	berechnete Molmasse
a, b, c	Zellachsen
α, β, γ	Zellwinkel
V	Zellvolumen
Z	Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
F(000)	Anzahl der Elektronen in der Elementarzelle
$\rho_{\text{ber.}}$	berechnete Dichte
μ	Absorptionskoeffizient
$N_{\text{gem.}}$	Anzahl der gemessenen Reflexe
$N_{\text{unabh.}}$	Anzahl der unabhängigen Reflexe

Vollst. (θ)	Vollständigkeit des Datensatzes bis zum angegebenen θ -Wert (die Vollständigkeit wird erst seit Verfeinerung mit SHELXL-97 ^[156] angegeben)
$N_{\text{beob.}}$	Anzahl der beobachteten Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
N_{Zelle}	Anzahl der zur Verfeinerung der Zellkonstanten gemessenen Reflexe
$R_{\text{Int.}}$	R-Wert der äquivalenten Intensitäten
$T_{\text{min.}}, T_{\text{max.}}$	minimale und maximale Transmission
Prim. Lösung	Primäre Strukturlösung
$N_{\text{Verf.}}$	Anzahl der zur Strukturverfeinerung verwendeten Reflexe
Goof	Übereinstimmungsgüte (<i>goodness of fit</i>)
R	endgültiger R-Wert
wR	gewichteter R-Wert
$\Delta\rho$	Restelektronendichte

Tab. 10.1: Allgemeine Daten für alle Strukturbestimmungen

Strahlungsart	Mo- K_{α}
Wellenlänge	71.073 pm
Absorptionskorrektur	ψ -scans (Verbindungen 1, 4, 8, 9, 10, 19 und 21) „semi-empirical multiple reflection“ (SADABS) (Verbindungen 17, 18 und 22)
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate bezogen auf F^2 , angewendet auf die Vollmatrix

Tab. 10.2: Diffraktometerabhängige Methoden

Diffraktometer	Stoe STADI 4	Siemens P4	Bruker SMART 1000 CCD
Typ	Vierkreis	Vierkreis	Flächenzähler
Scan-Typ	ω/θ	ω	ω und φ
Zellverfeinerung	+/- ω	Orientierungsmatrix	Orientierungsmatrix

Tab. 10.3.1: Kristalldaten der Verbindungen **1**, **4** und **8**

Verbindung	1	4	8
Summenformel	C ₁₅ H ₁₀ O ₄ SeW	C ₁₅ H ₁₀ MoO ₄ Se	C ₁₃ H ₁₄ O ₅ SeW
M [g mol ⁻¹]	517.04	429.13	513.05
Kristallform	Nadel	Prisma	Prisma
Kristallfarbe	rot	orange	rot
Kristallgröße [mm ³]	0.52×0.36×0.20	0.55×0.25×0.10	0.48×0.34×0.15
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P-1
a [pm]	809.2 (2)	809.7 (3)	685.38 (6)
b [pm]	1066.5 (3)	1067.7 (5)	1382.39 (14)
c [pm]	1756.1 (4)	1760.7 (7)	1714.49 (16)
α [°]	90	90	70.926 (8)
β [°]	102.18 (2)	102.13 (3)	81.015 (8)
γ [°]	90	90	85.303 (8)
V [nm ³]	1.4814 (6)	1.4882 (11)	1.5156 (2)
Z	4	4	4
F(000)	960	832	960
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	2.318	1.915	2.249
μ [mm ⁻¹]	10.266	3.338	10.037

Tab. 10.3.2: Kristalldaten der Verbindungen **9** und **10**

Verbindung	9	10
Summenformel	$C_{11}H_9ClO_5SeW$	$C_{15}H_{10}O_5SeW$
M [g mol ⁻¹]	519.44	533.04
Kristallform	Prisma	Nadel
Kristallfarbe	orange	orange
Kristallgröße [mm ³]	0.26×0.24×0.22	0.38×0.16×0.14
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1	Cc
a [pm]	739.46 (15)	759.80 (14)
b [pm]	776.15 (15)	1868.7 (3)
c [pm]	1398.9 (2)	1069.56 (18)
α [°]	90.191 (12)	90
β [°]	102.084 (10)	90.776 (10)
γ [°]	118.055 (10)	90
V [nm ³]	0.6880 (2)	1.5185 (5)
Z	2	4
F(000)	480	992
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	2.507	2.332
μ [mm ⁻¹]	11.245	10.024

Tab. 10.3.3: Kristalldaten der Verbindungen **17**, **18** und **19**

Verbindung	17	18	19
Summenformel	$C_{24}H_{14}Mn_2O_{10}Se_2$	$C_{18}H_{18}Mn_2O_{12}Se_2$	$C_{14}H_8Cl_2O_{12}Se_2$
M [g mol ⁻¹]	730.15	694.12	706.90
Kristallform	Nadel	Nadel	Prisma
Kristallfarbe	orange	orange	rot
Kristallgröße [mm ³]	0.26×0.08×0.05	0.24×0.07×0.07	0.36×0.32×0.28
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P-1
a [pm]	701.83 (12)	1215.70 (18)	649.08 (12)
b [pm]	948.82 (18)	648.14 (10)	951.38 (15)
c [pm]	1922.5 (2)	1579.9 (2)	992.14 (12)
α [°]	90	90	108.806 (12)
β [°]	91.412 (2)	93.003 (2)	103.436 (12)
γ [°]	90	90	90.586 (15)
V [nm ³]	1.2798 (4)	1.2432 (3)	0.56167 (15)
Z	2	2	1
F(000)	712	680	340
ρ _{ber.} [Mg m ⁻³]	1.895	1.854	2.090
μ [mm ⁻¹]	3.887	4.001	4.660

Tab. 10.3.4: Kristalldaten der Verbindungen **21** und **22**

Verbindung	21	22
Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{BrNO}_4$	$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{MoO}_3\text{SeSi}$
M [g mol ⁻¹]	370.24	411.24
Kristallform	Prisma	Nadel
Kristallfarbe	farblos	rot
Kristallgröße [mm ³]	0.26×0.20×0.20	0.25×0.10×0.06
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a [pm]	855.54 (12)	639.32 (12)
b [pm]	1014.68 (18)	655.71 (12)
c [pm]	1070.86 (16)	2024.9 (4)
α [°]	71.729 (10)	93.048 (6)
β [°]	87.445 (10)	93.449 (6)
γ [°]	81.861 (10)	109.751 (6)
V [nm ³]	0.8739 (2)	0.7950 (3)
Z	2	2
F(000)	380	404
$\rho_{\text{ber.}}$ [Mg m ⁻³]	1.407	1.718
μ [mm ⁻¹]	2.368	3.186

Tab. 10.4.1: Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung von **1**, **4** und **8**

Verbindung	1	4	8
Diffraktometer	Siemens P4	Stoe STADI 4	Siemens P4
Meßtemperatur [°K]	173 (2)	143 (2)	173 (2)
$N_{\text{gem.}}$	3820	3219	5715
$\theta_{\text{min.}}/\theta_{\text{max.}}$ [°]	3.05 / 25.00	3.04 / 25.10	3.01 / 25.00
Vollst. (θ)	—	—	—
$h_{\text{min.}}/h_{\text{max.}}$	-9 / 9	0 / 9	0 / 8
$k_{\text{min.}}/k_{\text{max.}}$	-12 / 4	-12 / 1	-15 / 15
$l_{\text{min.}}/l_{\text{max.}}$	-20 / 0	-21 / 20	-20 / 20
$N_{\text{unabh.}}$	2606	2639	5237
$R_{\text{int.}}$ [%]	3.14	1.97	1.48
$N_{\text{beob.}}$	2255	2254	4335
N_{Zelle}	50	52	62
$\theta_{\text{min.}}/\theta_{\text{max.}}$ [°]	10 / 11.5	10 / 11.5	3.5 / 12.5
$T_{\text{max.}}$	0.929	0.969	0.991
$T_{\text{min.}}$	0.282	0.696	0.459
Prim. Lösung	Patterson	direkt	Patterson
$N_{\text{Verf.}}$	2606	2639	5237
Restraints	0	0	32
Parameter	191	190	365
Goof (F^2)	0.971	1.059	0.939
Max. Shift	0.001	-0.001	0.002
$R(F, >2\sigma(F))$	0.0248	0.0298	0.0257
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0310	0.0402	0.0342
max. $\Delta\rho$ [e nm ⁻³]	1817	472	1176

Tab. 10.4.2: Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung von **9** und **10**

Verbindung	9	10
Diffraktometer	Siemens P4	Siemens P4
Meßtemperatur [°K]	173 (2)	173 (2)
$N_{\text{gem.}}$	2507	4035
$\theta_{\text{min.}}/\theta_{\text{max.}}$ [°]	3.17 / 25.00	3.45 / 24.99
Vollst. (θ)	—	—
$h_{\text{min.}}/h_{\text{max.}}$	-7 / 8	-8 / 9
$k_{\text{min.}}/k_{\text{max.}}$	-8 / 8	-22 / 22
$l_{\text{min.}}/l_{\text{max.}}$	-16 / 1	-12 / 12
$N_{\text{unabh.}}$	2392	2564
$R_{\text{int.}}$ [%]	1.81	2.44
$N_{\text{beob.}}$	2072	2402
N_{Zelle}	62	50
$\theta_{\text{min.}}/\theta_{\text{max.}}$ [°]	2 / 11.5	2.5 / 11
$T_{\text{max.}}$	0.998	0.862
$T_{\text{min.}}$	0.487	0.787
Prim. Lösung	direkt	direkt
$N_{\text{Verf.}}$	2392	2564
Restraints	0	2
Parameter	172	199
Goof (F^2)	0.944	0.970
Max. Shift	0.000	0.000
$R(F, >2\sigma(F))$	0.0226	0.0220
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0293	0.0246
max. $\Delta\rho$ [e nm ⁻³]	849	823

Tab. 10.4.3: Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung von **17**, **18** und **19**

Verbindung	17	18	19
Diffraktometer	Bruker SMART	Bruker SMART	Siemens P4
Meßtemperatur [°K]	133 (2)	143 (2)	183 (2)
$N_{\text{gem.}}$	26162	14261	3896
$\theta_{\text{min.}}/\theta_{\text{max.}}$ [°]	2.12 / 30.03	2.17 / 28.28	3.24 / 24.99
Vollst. (θ)	100	99.9	—
$h_{\text{min.}}/h_{\text{max.}}$	-9 / 9	-16 / 16	-7 / 7
$k_{\text{min.}}/k_{\text{max.}}$	-13 / 13	-8 / 8	10 / 10
$l_{\text{min.}}/l_{\text{max.}}$	-26 / 27	-21 / 21	-11 / 11
$N_{\text{unabh.}}$	3743	3094	1948
$R_{\text{int.}}$ [%]	3.73	4.89	1.52
$N_{\text{beob.}}$	3110	2392	1695
N_{Zelle}	4918	4361	50
$\theta_{\text{min.}}/\theta_{\text{max.}}$ [°]	2.4 / 30.4	2 / 28	2.5 / 11.0
$T_{\text{max.}}$	0.9281	0.7671	0.930
$T_{\text{min.}}$	0.6968	0.4469	0.649
Prim. Lösung	direkt	direkt	direkt
$N_{\text{Verf.}}$	3743	3094	1948
Restraints	0	0	0
Parameter	172	156	145
Goof (F^2)	0.960	0.927	0.966
Max. Shift	0.002	-0.001	0.001
$R(F, >2\sigma(F))$	0.0211	0.0251	0.0185
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0310	0.0407	0.0232
max. $\Delta\rho$ [e nm ⁻³]	593	461	250

Tab. 10.4.4: Daten zur Messung, Strukturlösung und Verfeinerung von **21** und **22**

Verbindung	21	22
Diffraktometer	Siemens P4	Bruker SMART
Meßtemperatur [°K]	173 (2)	143 (2)
$N_{\text{gem.}}$	6090	6416
$\theta_{\text{min.}}/\theta_{\text{max.}}$ [°]	3.13 / 25.00	2.02 / 28.28
Vollst. (θ)	99.0	95.8
$h_{\text{min.}}/h_{\text{max.}}$	-10 / 10	-8 / 8
$k_{\text{min.}}/k_{\text{max.}}$	-11 / 11	-8 / 8
$l_{\text{min.}}/l_{\text{max.}}$	-12 / 12	-24 / 26
$N_{\text{unabh.}}$	3046	3764
$R_{\text{int.}}$ [%]	4.57	2.12
$N_{\text{beob.}}$	2016	3147
N_{Zelle}	62	3763
$\theta_{\text{min.}}/\theta_{\text{max.}}$ [°]	2 / 11	2 / 28
$T_{\text{max.}}$	0.881	0.9622
$T_{\text{min.}}$	0.793	0.7047
Prim. Lösung	direkt	Patterson
$N_{\text{Verf.}}$	3046	3764
Restraints	0	0
Parameter	207	166
Goof (F^2)	0.792	1.005
Max. Shift	0.000	0.000
$R(F, >2\sigma(F))$	0.0341	0.0308
$wR(F^2, \text{alle Refl.})$	0.0681	0.0403
max. $\Delta\rho$ [e nm ⁻³]	262	1334

10.3.2 Atomkoordinaten

Tabelle 10.5.1: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **1**

	x	y	z	U(eq)
W	3130.8(2)	5244.1(2)	1762.8(1)	20.5(1)
Se	2267.4(6)	7597.9(5)	1892.7(3)	29.3(2)
C(1)	651(7)	5114(5)	1750(3)	29.6(13)
O(1)	-746(5)	4969(4)	1730(3)	45.2(12)
C(2)	3002(6)	3767(6)	2444(3)	28.5(12)
O(2)	2885(5)	2937(4)	2833(3)	45.3(11)
C(3)	4450(6)	5790(6)	2802(3)	28.3(12)
O(3)	5288(5)	6091(4)	3385(2)	40.0(10)
C(4)	346(6)	7852(5)	1039(3)	26.8(12)
O(4)	-247(5)	7037(4)	598(2)	39.2(10)
C(5)	-345(6)	9175(6)	972(3)	25.3(11)
C(6)	457(7)	10154(6)	1408(4)	33.9(14)
C(7)	-258(7)	11346(6)	1325(4)	40.6(15)
C(8)	-1762(7)	11561(6)	805(4)	38.5(14)
C(9)	-2575(8)	10572(7)	361(4)	43.7(16)
C(10)	-1858(7)	9387(6)	441(4)	38.3(14)
C(11)	3906(7)	5987(6)	620(3)	31.6(13)
C(12)	2739(7)	5003(6)	401(4)	36.3(15)
C(13)	3503(7)	3896(6)	784(3)	34.8(14)
C(14)	5135(6)	4238(6)	1236(3)	29.7(12)
C(15)	5362(6)	5540(6)	1121(3)	30.9(13)

Tabelle 10.5.2: Atomkoordinaten $[\times 10^4]$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $[\text{pm}^2 \times 10^{-1}]$ für **4**

	x	y	z	U(eq)
Mo	3125.2(4)	5249.6(3)	1758.7(2)	27.5(1)
Se	2246.1(5)	7594.3(4)	1896.5(2)	37.8(1)
C(1)	650(5)	5130(4)	1753(2)	39.2(10)
O(1)	-752(4)	4984(3)	1729(2)	55.5(9)
C(2)	2981(5)	3779(4)	2434(2)	36.7(10)
O(2)	2885(4)	2945(3)	2822(2)	56.1(9)
C(3)	4456(5)	5796(4)	2794(2)	35.4(9)
O(3)	5280(4)	6072(3)	3376.0(18)	49.7(8)
C(4)	354(5)	7862(4)	1038(2)	35.8(9)
O(4)	-227(4)	7039(3)	591.3(18)	47.6(8)
C(5)	-344(5)	9161(4)	970(2)	31.5(9)
C(6)	436(6)	10162(4)	1405(3)	42.1(10)
C(7)	-289(6)	11340(4)	1320(3)	50.8(12)
C(8)	-1775(6)	11539(4)	803(3)	48.2(12)
C(9)	-2551(6)	10568(5)	364(3)	53.6(13)
C(10)	-1848(6)	9377(4)	441(3)	46.0(11)
C(11)	3871(6)	5983(4)	617(2)	42.9(11)
C(12)	2750(6)	4999(5)	414(2)	45.9(11)
C(13)	3516(6)	3926(4)	785(3)	44.5(11)
C(14)	5116(5)	4260(4)	1222(2)	38.6(10)
C(15)	5350(5)	5548(4)	1119(2)	37.0(10)

Tabelle 10.5.3: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **8**

	x	y	z	U(eq)
W	7048.7(3)	4451.3(2)	3453.5(1)	21.1(1)
Se	9827.7(8)	5157.0(4)	2194.4(4)	27.2(1)
C(1)	8979(8)	3268(4)	3541(4)	27.3(13)
O(1)	10061(6)	2571(3)	3610(3)	34.9(10)
C(2)	6976(9)	3789(4)	4673(4)	31.8(14)
O(2)	6939(8)	3425(3)	5387(3)	47.5(12)
C(3)	8276(9)	5462(4)	3823(4)	29.6(13)
O(3)	8923(7)	6003(3)	4092(3)	46.7(12)
C(11)	4095(9)	3721(5)	3521(4)	38.0(15)
C(12)	3672(9)	4643(5)	3712(4)	40.3(15)
C(13)	4257(9)	5463(5)	3008(5)	40.4(16)
C(14)	5025(9)	5067(5)	2368(4)	39.5(15)
C(15)	4958(9)	3984(5)	2684(4)	37.9(15)
C(4)	9468(8)	6620(4)	1913(4)	28.2(13)
O(4)	8432(7)	7087(3)	2306(3)	42.9(12)
O(5)	10576(7)	7048(3)	1177(3)	37.9(11)
C(5)	10624(9)	8173(4)	886(4)	32.9(14)
C(6)	12394(9)	8540(4)	1112(4)	31.9(13)
C(7)	12382(10)	9710(4)	758(4)	41.7(16)
C(8)	14296(10)	8069(5)	807(5)	53.0(19)
W'	3174.1(3)	611.5(2)	6476.9(1)	17.5(1)
Se'	3064.0(8)	-347.7(4)	8081.5(4)	25.7(1)
C(1')	5360(8)	1093(4)	5549(4)	25.0(12)
O(1')	6629(6)	1358(3)	5007(3)	34.2(10)
C(2')	4893(8)	-641(4)	6526(4)	25.8(13)
O(2')	5916(6)	-1339(3)	6510(3)	36.6(10)
C(3')	4640(8)	1513(4)	6881(3)	21.6(12)
O(3')	5445(6)	2037(3)	7109(3)	31.0(9)
C(11')	-321(8)	476(4)	6829(4)	28.8(13)
C(12')	314(8)	12(4)	6216(4)	29.1(13)
C(13')	1117(8)	786(4)	5493(4)	27.7(12)
C(14')	1028(8)	1717(4)	5676(3)	24.5(12)
C(15')	131(8)	1521(4)	6509(4)	26.0(12)
C(4')	2137(8)	-1673(4)	8187(4)	24.2(12)

O(4')	2068(6)	-2016(3)	7644(2)	34.4(10)
O(5')	1496(6)	-2133(3)	8996(2)	33.1(10)
C(5')	597(9)	-3134(4)	9236(4)	33.2(14)
C(6')	-1650(9)	-3018(5)	9406(4)	38.0(15)
C(7')	-2485(11)	-4081(5)	9819(5)	50.3(18)
C(8')	-2547(10)	-2450(5)	8630(5)	50.5(18)

Tabelle 10.5.4: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **9**

	x	y	z	U(eq)
W	7776.9(3)	6460.2(4)	3336.6(2)	15.9(1)
Se	4680.6(8)	7322.2(9)	3063.9(4)	23.4(1)
C(1)	10732(9)	7854(9)	4157(4)	23.4(13)
O(1)	12413(6)	8694(7)	4650(3)	38.0(11)
C(2)	7442(8)	6827(8)	4676(4)	21.9(13)
O(2)	7232(7)	6956(7)	5471(3)	36.1(11)
C(3)	9055(8)	9089(9)	2824(4)	21.3(12)
O(3)	9851(6)	10555(6)	2523(3)	33.0(10)
C(11)	8341(10)	3802(10)	3148(5)	35.3(16)
C(12)	8466(9)	4699(9)	2268(4)	27.6(14)
C(13)	6461(9)	4509(9)	1844(4)	26.0(13)
C(14)	5106(9)	3414(9)	2441(5)	31.1(15)
C(15)	6260(10)	2998(9)	3247(5)	33.4(15)
C(4)	4454(8)	8126(8)	1767(4)	21.5(12)
O(4)	5509(6)	8271(6)	1197(3)	27.9(10)
O(5)	2844(6)	8564(6)	1595(3)	24.6(9)
C(5)	2634(9)	9510(9)	719(4)	27.0(14)
C(6)	1457(9)	8107(9)	-196(4)	27.4(14)
Cl	-1272(2)	6552(2)	-213.5(13)	37.0(4)

Tabelle 10.5.5: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **10**

	x	y	z	U(eq)
W	18.1(2)	1772.9(1)	5001.5(2)	19.3(1)
Se	-661.3(10)	714.6(4)	3455.0(8)	31.2(2)
C(1)	2289(10)	1248(4)	4903(8)	29.9(18)
O(1)	3628(8)	964(3)	4929(7)	49.5(16)
C(2)	1859(10)	2532(4)	4989(7)	25.0(17)
O(2)	2986(7)	2947(3)	4978(5)	34.2(13)
C(3)	-445(10)	2302(4)	3379(7)	28.5(17)
O(3)	-775(7)	2633(3)	2531(5)	40.5(15)
C(11)	-2493(10)	1307(4)	6017(7)	27.2(17)
C(12)	-1033(10)	1218(4)	6803(7)	31.1(18)
C(13)	-338(11)	1898(4)	7121(7)	30.0(18)
C(14)	-1462(10)	2417(4)	6491(7)	28.5(17)
C(15)	-2747(10)	2038(5)	5819(7)	30.7(18)
C(4)	-2798(10)	1000(4)	2624(7)	24.1(16)
O(4)	-3645(7)	1522(3)	2775(5)	29.4(12)
O(5)	-3208(7)	469(3)	1790(5)	36.7(14)
C(5)	-4651(12)	597(5)	955(8)	26(2)
C(6)	-6365(11)	620(4)	1417(8)	34.5(19)
C(7)	-7748(12)	718(5)	544(9)	44(2)
C(8)	-7368(14)	774(5)	-715(9)	47(3)
C(9)	-5709(18)	744(6)	-1137(10)	50(3)
C(10)	-4306(13)	662(4)	-303(9)	44(2)

Tabelle 10.5.6: Atomkoordinaten $[\times 10^4]$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $[\text{pm}^2 \times 10^{-1}]$ für **17**

	x	y	z	U(eq)
Mn	6390.8(3)	-69.7(2)	4176.8(1)	14.8(1)
Se	3295.3(2)	911.7(2)	4596.3(1)	14.9(1)
C(1)	6075(2)	574.7(17)	3291.4(9)	20.0(3)
O(1)	5836.7(19)	922.4(14)	2727.5(6)	29.0(3)
C(2)	7630(2)	1568.5(18)	4484.2(8)	18.4(3)
O(2)	8348.3(18)	2567.9(14)	4683.3(6)	28.6(3)
C(3)	4983(2)	-1653.4(17)	3905.1(8)	18.2(3)
O(3)	4092.7(18)	-2571.6(13)	3697.9(6)	26.8(3)
C(4)	8629(2)	-946.2(18)	3988.1(8)	19.7(3)
O(4)	10035.2(18)	-1495.9(14)	3883.7(7)	28.8(3)
C(5)	3485(2)	3001.1(17)	4655.7(8)	19.2(3)
O(5)	3241(2)	3588.8(13)	5195.5(6)	29.4(3)
C(6)	3751(2)	3741.7(17)	3967.8(9)	20.6(3)
C(11)	1848(2)	3843.0(17)	3579.4(8)	18.5(3)
C(12)	1349(3)	2862.4(18)	3068.7(9)	22.9(4)
C(13)	-421(3)	2928.2(19)	2727.5(9)	25.4(4)
C(14)	-1692(3)	3981(2)	2892.6(9)	26.3(4)
C(15)	-1218(3)	4958.9(19)	3401.1(9)	25.5(4)
C(16)	547(2)	4888.8(17)	3747.1(9)	22.0(3)

Tabelle 10.5.7: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **18**

	x	y	z	U(eq)
Se	23.5(2)	2083.9(4)	4401.7(1)	16.2(1)
Mn	1097.1(3)	1156.0(6)	5735.4(2)	16.1(1)
C(1)	1804.7(18)	286(4)	6715.1(15)	21.9(5)
O(1)	2282.0(14)	-290(3)	7314.2(11)	34.9(5)
C(2)	2165.2(19)	-161(4)	5123.8(14)	21.2(5)
O(2)	2841.9(14)	-940(3)	4775.0(11)	34.1(4)
C(3)	-25.4(18)	2410(4)	6313.4(14)	21.1(5)
O(3)	-720.0(14)	3162(3)	6657.1(11)	33.8(4)
C(4)	1873.7(18)	3563(4)	5703.6(14)	21.5(5)
O(4)	2359.0(13)	5068(3)	5676.6(11)	30.5(4)
C(5)	1097.8(17)	2058(4)	3517.0(13)	19.0(5)
O(5)	2043.1(12)	2504(3)	3639.3(10)	28.1(4)
O(6)	590.6(12)	1563(3)	2777.4(9)	20.8(4)
C(6)	1311.0(18)	1506(4)	2047.8(14)	23.2(6)
C(7)	591.3(18)	952(4)	1270.4(14)	22.5(5)
C(8)	78(2)	-1184(4)	1340.1(15)	27.6(6)
C(9)	-269.0(19)	2620(4)	1062.4(15)	28.3(6)

Tabelle 10.5.8: Atomkoordinaten $[\times 10^4]$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $[\text{pm}^2 \times 10^{-1}]$ für **19**

	x	y	z	U(eq)
Se	2460.7(3)	4441.4(2)	4348.4(2)	17.5(1)
Mn	5650.5(5)	3007.1(3)	4545.7(4)	17.8(1)
Cl	2820.7(12)	612.0(8)	-977.7(8)	42.5(2)
C(1)	5210(4)	3052(3)	6350(3)	24.2(5)
O(1)	4892(3)	3061(2)	7428(2)	42.4(5)
C(2)	8130(4)	2141(3)	4865(3)	24.4(5)
O(2)	9675(3)	1590(2)	5071(2)	37.1(4)
C(3)	4079(4)	1214(3)	3638(3)	27.5(6)
O(3)	3104(3)	72.6(19)	3104(2)	41.2(5)
C(4)	5985(4)	3137(3)	2772(3)	24.5(5)
O(4)	6191(3)	3265(2)	1715(2)	37.6(5)
C(5)	1226(4)	4193(3)	2283(3)	22.8(5)
O(5)	739(3)	5196(2)	1852(2)	42.7(5)
O(6)	912(3)	2746.5(17)	1499.6(17)	25.4(4)
C(6)	-208(4)	2369(3)	-55(3)	26.9(5)
C(7)	1329(4)	2180(3)	-1001(3)	28.6(6)

Tabelle 10.5.9: Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **21**

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	1095.6(4)	2474.7(4)	3442.1(3)	39.2(1)
C(1)	-857(3)	2765(3)	2518(3)	25.3(7)
C(2)	-806(3)	3118(3)	1222(3)	22.4(7)
C(3)	-2301(3)	3404(3)	425(3)	23.7(7)
O(1)	-2639(2)	4432.8(19)	-498.8(17)	28.1(5)
O(2)	-3167(2)	2367.1(19)	896.1(17)	28.7(5)
C(4)	-4736(3)	2568(3)	345(3)	34.9(8)
C(5)	-5475(4)	1317(3)	1116(3)	63.3(11)
N(1)	568(3)	3381(2)	476(2)	24.1(6)
C(6)	931(4)	3062(3)	-666(3)	25.1(7)
O(3)	2026(2)	3463(2)	-1363.2(19)	38.3(6)
O(4)	-68(2)	2232.5(19)	-847.1(16)	26.9(5)
C(7)	-120(4)	1960(3)	-2127(3)	33.3(8)
C(8)	-1426(4)	1056(3)	-1902(3)	52.2(10)
C(9)	-546(4)	3347(3)	-3199(3)	52.1(10)
C(10)	1438(4)	1167(3)	-2380(3)	51.4(10)
C(11)	-2288(3)	2689(3)	3362(3)	28.8(8)
C(12)	-2452(4)	1486(3)	4391(3)	36.3(8)
C(13)	-3828(4)	1395(4)	5133(3)	50.8(10)
C(14)	-5028(4)	2499(4)	4865(3)	53.9(10)
C(15)	-4860(4)	3698(4)	3850(3)	57.5(11)
C(16)	-3488(4)	3804(3)	3105(3)	41.9(9)

Tabelle 10.5.10: Atomkoordinaten $[\times 10^4]$ und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter $[\text{pm}^2 \times 10^{-1}]$ für **22**

	x	y	z	U(eq)
Mo	3846.0(4)	1179.3(4)	1451.2(1)	18.5(1)
Se	6880.7(5)	847.9(5)	2349.9(2)	25.1(1)
Si	7955.4(17)	1568.5(17)	3905.7(5)	34.2(2)
O(1)	6870(4)	-678(4)	630.1(12)	32.2(5)
O(2)	1182(4)	-2124(4)	2434.9(13)	36.3(6)
O(3)	544(4)	-2468(4)	455.5(13)	34.4(5)
C(1)	5745(5)	-71(5)	947.4(15)	22.9(6)
C(2)	2175(5)	-964(5)	2075.7(17)	26.0(6)
C(3)	1690(5)	-1107(5)	821.8(16)	25.1(6)
C(4)	5989(6)	1709(6)	3204.5(16)	33.7(7)
C(5)	7096(7)	2656(7)	4674.9(18)	43.1(9)
C(6)	10857(7)	3247(9)	3765(2)	60.1(13)
C(7)	7733(10)	-1326(8)	3972(2)	65.0(14)
C(11)	3086(7)	4197(5)	1908(2)	40.4(9)
C(12)	5371(6)	4923(5)	1826.3(19)	37.7(9)
C(13)	5658(5)	4691(5)	1155.0(19)	33.5(8)
C(14)	3515(6)	3856(5)	806.6(17)	33.0(7)
C(15)	1949(5)	3565(5)	1284(2)	37.2(9)

Danksagung

Herrn Priv. - Doz. Dr. C. Thöne danke ich herzlich für die Themenstellung, die Betreuung der Arbeit, die zahlreichen Ratschläge und die fruchtbaren Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. P. G. Jones bin ich für die großzügige Bereitstellung finanzieller Mittel und Arbeitsmöglichkeiten, die vortreffliche und stets humorvolle Betreuung bei kristallographischen und anderen Fragen sowie für die ständige Bereitschaft zur Diskussion zu großem Dank verpflichtet.

Herrn A. Weinkauf danke ich für den regelmäßigen Einsatz seiner "heilenden Hände" zur Aufrechterhaltung des Meßbetriebes und der Rechnerfunktionen in der Röntgenabteilung, Hilfe bei allgemeinen Computerproblemen sowie dafür, daß er in der Abteilung oft den einzigen Pol der Normalität bot.

Den aktuellen, ehemaligen und assoziierten Mitgliedern des Arbeitskreises, insbesondere Frau Dr. B. Ahrens und Herrn Dr. J. Laube, danke ich für die anregenden Diskussionen, die gute Zusammenarbeit und den Spaß während der Arbeit.

Herrn Dr. P. Sakhaei danke ich für die zahlreichen Diskussionen, die fruchtbaren Anregungen und die Hilfe bei Problemen mit der NMR-Spektroskopie.

Für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen und einige wertvolle Hinweise bei der Analyse der Ergebnisse danke ich Herrn Dr. H.-M. Schiebel, Herrn Dr. U. Papke und Frau D. Döring.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren bin ich Herrn Prof. Dr. L. Ernst, Frau P. Holba-Schulz und insbesondere Frau I. Rübesamen verbunden.

Frau G. Krafft und Frau M. Monien danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen.

Ebenfalls danke ich Herrn I. Kurz und Herrn H. Schaub (Institut für Anorganische und Analytische Chemie); Herrn T. Kaschner, Herrn R. Gruß und Herrn M. Kruse (Chemikalienlager); Herrn W. Küstermann und Herrn H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt), Herrn B. Heinemann und Herrn J. Gebhardt (feinmechanische Werkstatt); Herrn I. Lippok (elektronische Werkstatt) sowie Frau B. Kamrath, Frau I. Kossebau und Frau U. Badke (Sekretariat) für die Aufrechterhaltung der ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Mein größter Dank gilt jedoch meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich stets unterstützt haben.

Lebenslauf

Name: Stefan Jäger
Geburtsdatum: 18. Juni 1969
Geburtsort: Braunschweig
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schul Ausbildung:

1975 - 1979 Grundschole Stöckheim, Braunschweig
1979 - 1981 ORST Stöckheim, Braunschweig
1981 - 1988 Gymnasium Martino Katharineum, Braunschweig
Abitur: 19. Mai 1988

Juli 1988 - September 1989 Wehrdienst

Hochschulausbildung:

Oktober 1989 Immatrikulation an der Technischen Universität Braunschweig
im Studienfach Chemie
August 1992 Diplomvorprüfung
Juli 1996 Diplomprüfung

Promotions - und Berufstätigkeit:

August 1996 Beginn der Promotionsarbeit im Institut für Anorganische und
Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
unter Leitung von Prof. Dr. P. G. Jones und Priv.-Doz. Dr. C.
Thöne
August 1996 - Mai 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und
Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig